

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

Antoinette HAMELIN

PREMIÈRE THÈSE

“ Contribution à l'étude expérimentale de la décharge de l'ion Zinc
sur cathode monocristalline de Zinc ”

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 décembre 1960 devant la Commission d'examen

MM. SOUCHAY
MICHEL
Mlle QUINTIN

Président.

} *Examineurs.*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

Antoinette HAMELIN

PREMIÈRE THÈSE

“ Contribution à l'étude expérimentale de la décharge de l'ion Zinc
sur cathode monocristalline de Zinc ”

DEUXIÈME THÈSE

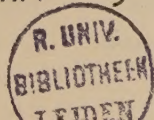
Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 décembre 1960 devant la Commission d'examen

MM. SOUCHAY
MICHEL
Mlle QUINTIN

Président.

Examineurs.



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PERES

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	RIZET	Génétique
DE BROGLIE	T Théories physiques	ROUTHIER	T Géologie appliquée
PRENANT	T Anatomie et histol. comparées	Mme TONNELAT	T Relativité
PERES	T Mécanique des fluides et applications	DIXMIER	T Mathématiques (MPC)
BARRABE	T Géologie struct. et Géologie appliquée	SOUCHAY	T Chimie générale
BOURCART	T Géogr. physique et Géol. dynamique	AIGRAIN	T Electrotechn. générale
PLANTEFOL	T Botanique	BRUSSET	Chimie minérale
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
PREVOST	T Chimie organique	Mme CHAIX	Chimie biologique
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	Mme HUREL-PY	Biol. vég. (P. C. B.)
CHAUDRON	T Chimie appliquée	PIAUX	Chimie (M. P. C.)
WYART	T Minéralogie	BRUN	T Mécanique exper. des Fluides
TEISSIER	T Zoologie	LEDERER	T Chimie biologique
MANGENOT	T Biologie végétale	Mme DUBREIL	T Mathématiques
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	Mme LELONG	T Mathem. (E.N.S.)
MONNIER	T Physiologie générale	BELLAIR	T Géologie (S. P. C. N.)
PIVETEAU	T Paléontologie	COTTE	T Physique (Orsay)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	DUBOIS J. E.	T Chimie organique
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.)
LAFFITTE	T Chimie Générale	MICHEL André	T Chimie (S. P. C. N.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	OLMER	T Energétique Gle
COULOMB	T Physique du Globe	ROUAULT	T Physique générale
Mlle COUSIN	T Biologie animale (S. P. C. N.)	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
CHRETIEN	T Chimie minérale	BARCHIEWITZ	T Chimie Physique
P. DRACH	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	BUSER	Physiologie comparée
EPHROSSI	T Génétique	CAMUS	Physiol. Vég. (3 ^e Cycle)
WURMSER	T Biologie physico-chimique	CASTAING	Physique générale
RIVIERE	T Géologie (SPCN) Orsay	CURIEN	Minéralogie et cristallographie
GAUTHERET	T Biol. Végétale (PCB)	MOYSE	T Physiol. Vég. (Orsay)
LUCAS	T Recherches Physiques	PANNETIER	Chimie (S. P. C. N.)
A. THOMAS	T Biol. cellulaire	POSSOMPES	T Zoologie
ARNULF	T Optique appliquée	PULLMANN	Chimie théorique
M. MORAND	T Enseignement de Physique	TEILLAC	Physique nucléaire et radioactivité
SOLEILLET	T Physique (P. C. B.)	TONNELAT	Biol. physico-chimique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	VILLE	T Econométrie
DANJON	T Astronomie	WILLEMART	Chimie (P. C. B.)
PETIT	T Biologie maritime	DODE	T Chimie (SPCN) Orsay
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	FREYMAN	T Physique générale
GALLIEN	T Embryologie	GUINOCHET	T Biol. Vég. (Orsay)
EICHHORN	T Biologie végétale (S. P. C. N.)	ROLLET	T Chimie (P. C. B.)
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S. P. C. N.)	Mlle JOSIEN	T Chimie (P. C. B.)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
THELLIER	T Physique du Globe	ARNOULT	T Electronique
L'HERITIER	T Génétique	CHAPELLE	T Physique (M. P. C.) (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
PONCIN	T Mécanique générale	DENY	T Mathématiques (MGP)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
QUELET	T Chimie organique	LUCAS G.	T Géologie
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	ALLARD	Chimie Physique
CHAMPETIER	T Chimie macromoléc. l.	BERTHELOT	Physique Nucléaire et Radioactivité
CUVILLIER	T Micropaléontologie	BRICARD	Météorologie et Physique de l'Atmosphère
JUNG	T Pétrographie	Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiol.
TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique	FRIEDEL	Physique des Solides
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	M. JULIA	Etude des molécules organiques complexes
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste	LENDER	Biol. Animale (S. P. C. N.) (Orsay)
VASSY	T Physique de l'atmosphère	MAGAT	Physico-chimie des Rayonnements
DESTOUCHES	T Théories physiques	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
PRUVOST	T Géologie	MONOD	T Chimie du métabolisme
AMIEL	T Chimie générale	BENOIT	T Physiologie animale
HOCART	T Minéralogie	DE POSSEL	T Analyse numérique
J. P. MATHIEU	T Physique (Orsay)	CHARLOT	T Chimie analytique
COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)	HAUSSINSKY	T Radiochimie
MAY	T Zoologie (Orsay)	LEMEE	T Physiologie B. M. P. V.
CHOQUET	T Théor. des fonctions et Topologie	GUERIN	T Chimie M. P. C.
FELDMANN	T Biol. végétale marine	CHATELET M	Chimie (S. P. C. N.)
GUINIER	T Physique des Solides	JEAN	Physique Nucléaire et Radioactivité
JOST	T Physiologie comparée	MATTLER	Physique (S. P. C. N.)
FORTET	T Calcul des prob. et physique mathématique	MICHEL (Louis)	Physique théorique des hautes énergies
SCHWARTZ	T Calc. diff. et Intégr.	RUMPF	Chimie (P. C. B.)
CHOUARD	T Physiologie végétale	BERGERARD	Zoologie (Orsay)
MALAVARD	T Aviation	BERTIN	Electronique
BRELOT	T Calcul différentiel	BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments
NORMANT	T Synthèse organique	Mme COUTURE	Physique (P. C. B.)
BENARD	T Chimie minérale	ELLENBERGER	Géologie Structurale et Géologie appliquée
BUVAT	T Botanique (E. N. S.)	FRANC	Biologie animale
DUGUE	T Statistiques mathém.	SCHNELL	Botanique tropicale
SOULAIRAC	T Psychophysiology	STOLKOWSKI	Physiologie générale
ULRICH	T Physiologie végétale	ACHER	Chimie Biologique (Orsay)
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	BAUDOUIN	Biologie animale (P. C. B.)
KIRRMANN	T Théories chimiques	BEAUMONT	Biologie animale (S. P. C. N.)
CHADEFAUD	T Botanique	BLAMONT	Géophysique Ionosphère
Mlle LE BRETON	T Physiol. générale	BOURREAU	Biologie Végétale S. P. C. N. (Orsay)
SALEM	T Mathématiques générales	CURIE D.	Physique (M. G. P.)
LELONG	T Mathématiques générales	DURAND-DELGA	Géologie
DEVILLERS	T Anatomie et Histol. comparées	FREON	Chimie (P. C. B.)
EHRESMANN	T Topologie algébrique	HELLER	Physiologie végétale
FRANÇON	T Physique (S. P. C. N.)	TORTRAT	Calcul des Probabilités
GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique	CAILLEUX	Géologie (S. P. C. N.)
GODEMENT	T Mathématiques (MGP)	MAGNAN	Physique (M. P. C.)
PISOT	T Techniques mathem. de la Physique	DAUDEL	Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
ROCH E.	T Géologie		Biologie Végétale (S. P. C. N.)
SCHATZMANN	T Astrophysique		
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique		
ZAMANSKY	T Mathématiques générales		
LENNUIER	T Physique (M. G. P.)		

Mlle FOURCROY

Secrétaire général R. POULLAIN

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉCHARGE DE L'ION ZINC SUR CATHODE MONOCRISTALLINE DE ZINC

INTRODUCTION

La vitesse de décharge des ions métalliques en solution aqueuse a souvent été étudiée à l'aide des courbes de polarisation en régime stationnaire.

Pour les électrodes solides, les résultats obtenus par les différents chercheurs sont d'ailleurs d'une extrême irréproductibilité.

Cependant, les recherches sur le mécanisme de la décharge des ions conduisent à penser que la texture de la surface des électrodes joue un rôle fondamental.

Les monocristaux de zinc qui présentent d'une part une grande anisotropie, qui d'autre part ne nécessitent pas de très hautes températures pour leur fabrication, et ne sont pas trop mous, semblent pouvoir constituer des électrodes intéressantes à étudier.

C'est donc en fonction de l'orientation cristallographique de la surface des électrodes que sera étudiée la décharge cathodique de l'ion zinc en solution aqueuse.

Les théories modernes de l'électrocristallisation doivent permettre de mieux comprendre les phénomènes observés à la cathode.

Les recherches sur amalgame sont faites pour mettre en valeur le rôle de la structure de l'électrode dans la cinétique chimique de l'ion zinc.

Ceci impose un plan assez net; d'abord préciser

la notion de réaction d'électrode, examinant spécialement ce qui a été fait sur les monocristaux; puis une partie expérimentale : montage et résultats.

Enfin, un essai d'explication des phénomènes observés conclura ce travail.

I. — NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES REACTIONS D'ELECTRODES

Il semble nécessaire d'exposer d'abord la théorie générale de la polarisation des électrodes, puis les différents modes de tracés et d'enregistrement des courbes de polarisation, nous intéressant surtout à ceux qui permettent des mesures rapides. Un chapitre sur les réactions d'électrodes sur monocristaux et amalgames suivra cet exposé.

A. — Les courbes de polarisation

Pour étudier une réaction d'électrode, on dispose de plusieurs méthodes : l'une d'elles, l'examen des courbes de polarisation, densité de courant en fonction de la surtension, est toujours fructueuse. Voyons d'abord sur quels principes elle s'appuie.

1. — THÉORIE GÉNÉRALE DES RÉACTIONS D'ÉLECTRODES

Nous nous référons à la définition donnée par le C.I.T.C.E. [1] :

« Une réaction d'électrode est une réaction à laquelle participent les constituants de deux phases en contact, et par laquelle un transfert de charges a lieu du sein de l'une des phases au sein de l'autre phase ».

De très nombreux auteurs ont proposé diverses méthodes pour étudier les réactions d'électrodes. Signalons seulement les bibliographies importantes publiées ces dernières années [2 à 6].

Ces travaux ont eu pour but les mesures des vitesses respectives des différents phénomènes qui coexistent et déterminent la vitesse de réaction. Il est souvent difficile de séparer ces phénomènes. Cependant, si l'un d'eux est suffisamment lent pour que la contribution des autres processus soit négligeable, son rôle dans l'ensemble des résultats expérimentaux sera prépondérant.

Considérons la réaction d'électrode :



M représente le métal solide en équilibre avec les ions de ce même métal dans la solution M^{n+} ; l'électrode possède (par rapport à une électrode de référence) un potentiel réversible défini par la loi de Nernst :

$$V_0 = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]_0}{[M^{n+}]_0}$$

E_0 est le potentiel du système étudié, $[M]_0$, $[M^{n+}]_0$ sont les activités du métal dans l'électrode et dans la solution.

Le passage du courant dans l'électrode change son potentiel V. La surtension de l'électrode est :

$$\eta = V - V_0.$$

L'expression de polarisation est quelquefois employée pour désigner cette grandeur [7]. Conformément aux décisions du C.I.T.C.E., nous emploierons le mot polarisation pour désigner le phénomène, et le terme de surtension pour désigner la grandeur correspondante.

La polarisation peut avoir quatre origines que nous examinerons successivement.

a) La polarisation de transfert

Dans certaines conditions expérimentales, la couche double électrochimique peut se réduire à la couche de Helmholtz. Le pas le plus important de la réaction électrochimique est alors le transfert de charges à travers la couche de Helmholtz. Dans le cas d'une électrode de zinc plongeant dans une solution aqueuse d'un sel de zinc, ce sont les ions métalliques qui traversent la couche. Ces ions ont rompu leurs liens de « solvation » et vont former des « liaisons métalliques » avec les atomes de l'électrode.

Mais il y a un phénomène intermédiaire : le transfert de charges [8].

De nombreux auteurs ont cherché une relation gouvernant le courant et le potentiel d'une réaction électrochimique [9 à 13].

De leurs travaux, il ressort que la réaction (1), réaction du premier ordre, peut avoir une vitesse totale i telle que :

$$i = i_c - i_a,$$

i_c étant la vitesse de la réaction dans le sens cathodique et i_a la vitesse de la réaction dans le sens anodique. $[M]$ et $[M^{n+}]$ sont les activités des corps actifs à la surface.

$$i = k_c [M^{n+}] \exp. \left(- \frac{W - \alpha n F V}{RT} \right) - k_a [M] \exp. \left(- \frac{W' + (1 - \alpha) n F V}{RT} \right) \quad (2)$$

Nous utiliserons α pour le processus cathodique, comme l'ont fait Delahay, Stromberg [14] et Gerisher [8]; alors que, dans la littérature allemande, α est employé comme coefficient de transfert du processus anodique.

La vitesse de la réaction électrochimique, c'est-à-dire la densité de courant i , est égale à la différence des vitesses de réaction dans les deux sens; k_c et k_a sont les constantes cinétiques; W et W' sont les énergies d'activation pour les processus direct et inverse de la réaction.

R = Constante des gaz parfaits;

T = Température absolue;

F = 1 Faraday.

A l'équilibre thermodynamique, $V = V_0$ et $i = 0$:

$$i_a = i_c = i_0.$$

i_0 est le courant le transfert à l'équilibre.

b) La polarisation de concentration

Généralement, les activités au niveau de l'électrode sont différentes des activités au sein de la solution. L'appauvrissement en ions métalliques près de la cathode doit être compensé par la diffusion. Celle-ci, malgré l'agitation imposée n'est pas assez rapide dans certains cas pour compenser l'appauvrissement en ions métalliques déposés à la surface de l'électrode. Nous avons, en plus de la polarisation de transfert, une polarisation de concentration.

Lorsque $[M^{n+}]$ est égal à zéro, le courant atteint une valeur limite I_k

$$[M^{n+}] = [M^{n+}]_0 \left(1 - \frac{i}{I_k} \right).$$

i et I_k sont négatifs à la cathode.

Si l'on pouvait négliger le transfert des charges à travers la couche double et la polarisation de cristallisation, seul l'appauvrissement de la solution au niveau de l'électrode déterminerait la polarisation de l'électrode.

Si $[M]$ et $[M^{n+}]$ à la surface de l'électrode peuvent se confondre avec $[M]_0$ et $[M^{n+}]_0$ au sein de la solution, il n'y a pas de polarisation de concentration. On a alors uniquement la polarisation de transfert et la polarisation de cristallisation.

c) La polarisation de réaction

Dans certains cas, une réaction chimique précède le transfert, ou l'un des produits de la réaction électrochimique entre dans une réaction chimique ultérieure; si ces réactions sont lentes devant les autres phénomènes, on a une polarisation de réaction. Ce n'est pas à envisager dans l'étude qui va suivre.

d) La polarisation de cristallisation

Pour mieux comprendre le phénomène, nous envisagerons d'abord le cas des électrodes liquides, puis le cas des électrodes solides, comme l'a fait Gerisher [8] dans un article faisant le point sur ce sujet.

1°) *Cas des électrodes liquides.* — Nombreux sont les auteurs qui ont utilisé, pour leurs recherches, des électrodes liquides soit de mercure, soit d'amalgames plus ou moins concentrés.

Sur ces électrodes liquides, tous les points de la surface sont, en moyenne, équivalents. Le transfert des charges étant fait, l'atome ferait réellement partie de l'électrode, et la vitesse d'intégration de l'atome étant alors très grande, elle n'interviendrait pas dans la polarisation ou la mesure de surtension. Gerisher [8] écrit à ce sujet : « Ce peut être une réaction en deux temps : d'abord formation d'un atome adsorbé sur la surface, puis réaction avec un trou du liquide; ou une réaction bimoléculaire en un temps avec un trou comme partenaire ».

2°) *Cas des électrodes solides.* — Mais envisageons le cas des électrodes solides qui est infiniment plus compliqué.

Les électrodes solides sont plus polarisables que les électrodes liquides [15]. Ceci est en accord avec les lois régissant la croissance d'un cristal solide.

Si, pour les métaux liquides, tous les points de la surface sont en moyenne équivalents, pour les métaux solides la surface ne peut être regardée comme uniforme, et l'incorporation d'un ion adsorbé au réseau du cristal ne peut se faire qu'en très peu de points favorables. Suivant l'orientation du plan en contact avec la solution, on aura donc des processus plus ou moins lents pour amener les ions de la solution jusqu'à ces points privilégiés.

Mais deux choses sont possibles (fig. 1) :

— ou l'ion se dépose directement sur une imperfection du cristal, ou une dislocation, ou un cristal incomplet de la couche superficielle; cristallisation et transfert de charges sont alors simultanés;

— ou il y a un transfert de l'ion (ou décharge) en n'importe quel point de l'électrode, puis transport d'un tel ion par diffusion à la surface jusqu'à un

point privilégié; on a alors deux réactions séparées, le transfert d'abord, puis la cristallisation. Lorenz, a étudié ces deux possibilités pour le cadmium et pour l'argent, dans un article publié en 1954 [15]. La nature de ces points privilégiés est fort discutée dans la littérature. On les appelle souvent « position demi-cristal ».

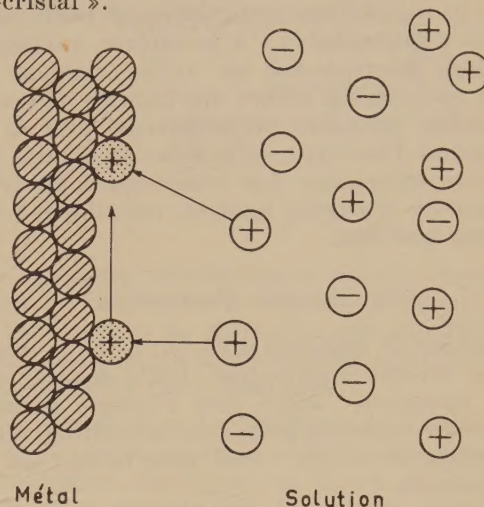


FIG. 1

Gerisher a pu, en étudiant les valeurs des courants d'échanges sur le mercure solide et liquide, éclaircir ce point. Les constantes de transfert restent les mêmes dans les deux cas, le nombre de points disponibles pour le transfert des charges doit donc être du même ordre de grandeur sur l'un comme sur l'autre. La diffusion des ions adsorbés à la surface jusqu'à un point où ils s'intègrent, c'est-à-dire la cristallisation gouverne le phénomène pour les surfaces solides.

Fisher et Sroka ont étudié [16] la contribution de la diffusion des atomes à la surface dans la surtension.

Gerisher a poussé cette étude concluant que les atomes adsorbés sont en équilibre thermodynamique avec les atomes du réseau; le changement de concentration des atomes adsorbés à la surface serait la principale cause de la surtension dans une décharge cathodique. La concentration d'équilibre serait de 1 à 2 % d'une monocouche complète à 25 °C. Ceci varie avec la température, ce qui cause une variation de surtension. S'il y a changement de concentration notable, il montre que les atomes adsorbés à la surface du métal doivent avoir des liaisons polarisées; ce peut être une échange entre les atomes adsorbés et les molécules d'eau dans la solution. Tout ceci n'est vrai qu'aux basses surtensions. Aux hautes surtensions, la « nucléation » (formation de noyaux) devient importante.

Ceci a permis à Gerisher de conclure que : en général la polarisation de transfert est négligeable en état stationnaire normal devant ce que nous appellerons la polarisation de cristallisation.

Nous nous sommes servi de cette notion d'atomes adsorbés pour expliquer comment, dans certains cas, la polarisation de transfert peut être négligeable devant la polarisation de cristallisation. Les mots ne doivent pas nous leurrer; bien des auteurs ont envisagé des solutions de ce genre au problème du dépôt d'un ion métallique. Bonnemay, par exemple [17], parle de la répartition en fonction de l'énergie des complexes « électrode-ion » à la surface, envisageant le complexe électrode-ion sec et le complexe électrode-ion hydraté. La nature des liaisons de ces atomes adsorbés (polarisés probablement) avec la surface du métal d'une part, et la solution d'autre part, sont encore incertaine. Les complexes « électrodes-ions » sont-ils d'origine ionique, métallique ? C'est là le même problème.

e) Les énergies d'activation

La réaction de décharge d'un ion exige la mise en jeu d'une énergie d'activation. Cette énergie nécessaire W comprend : d'une part l'énergie nécessaire à l'ion pour rompre ses liens avec la solution, d'autre part l'énergie nécessaire à l'ion pour former ses liens avec l'électrode.

L'équation reliant la densité de courant à la surtension peut être établie directement à partir de la théorie des vitesses de réactions, comme l'ont fait Glasstone, Laidler et Eyring [18]. La vitesse spécifique de la décharge d'un ion sous un potentiel V est :

$$k'_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F}{RT}} e^{\frac{\alpha FV}{RT}} = k_1 e^{\frac{\alpha FV}{RT}}. \quad (3)$$

α = coefficient de transfert d'énergie.

F = 1 Faraday.

V = Différence de potentiel entre l'électrode et la couche liquide.

R = Constante des gaz parfaits.

C_1 = Activité de la substance.

ω = Surtension.

k = Constante de Boltzmann.

h = Constante de Planck.

ΔF = Variation d'énergie libre = $H - T \Delta S$.

ΔS = Variation d'entropie.

ΔH = Energie d'activation.

T = Température absolue.

ε = Charge d'un électron.

En négligeant le processus inverse :

$$I = \varepsilon C_1 k_1 e^{\frac{\alpha \omega F}{RT}} = \varepsilon C_1 \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\alpha \omega F}{RT}},$$

$$I = \varepsilon C_1 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta F}{RT}} e^{\frac{\alpha \omega F}{RT}}.$$

Donc :

$$B = \varepsilon C_1 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}}. \quad (4)$$

R. Audubert, en utilisant un raisonnement simplifié, est arrivé à une expression du même genre,

mais dans laquelle la constante de vitesse est supposée indépendante de la température. Il admet que la loi de répartition de Boltzmann est applicable [19]; par unité de temps, le nombre d'ions déchargés est proportionnel à :

$$n_0 e^{-\frac{W - \alpha n F V}{RT}}.$$

V = différence de potentiel entre l'électrode et la couche liquide.

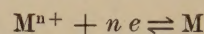
n_0 = nombre total d'ions par unité de volume.

α = coefficient de transfert d'énergie.

F = 1 Faraday.

n = valence.

Pour la réaction d'électrode envisagée (1) :



Le nombre d'ions susceptibles de se décharger par unité de temps est proportionnel à i , intensité du courant, elle-même égale à la différence des vitesses de réaction dans les deux sens, comme nous l'avons déjà dit (2). On a, en négligeant le processus inverse :

$$\log i = \log k_c [M^{n+}] - \frac{W - \alpha n F V}{2,3 RT}. \quad (6)$$

Il est donc important, si l'on veut effectuer une détermination des énergies d'activation, de vérifier si l'expression simplifiée peut être utilisée. Dans le premier cas la constante B dépend de la température. Dans le second cas k_c n'en dépend pas.

En extrapolant la partie rectiligne de la courbe $\log i$ — surtension, on obtient $\log i_0$ pour une température donnée. On peut ensuite tracer la courbe $\log i_0$ en fonction de $1/T$; si la constante est indépendante de la température, on a une droite. Or, à la précision des mesures près, on peut, dans l'étude qui va suivre, considérer qu'on a une droite et que la constante ne dépend pas de la température. La pente

de cette droite est alors : $-\frac{W}{2,3 R}$.

2. — DIFFÉRENTS MODES DE TRACÉ ET D'ENREGISTREMENT DES COURBES DE POLARISATION

Le montage comprend deux circuits :

1° le *circuit d'électrolyse* qui impose entre la cathode étudiée et la contre électrode un courant d'intensité déterminée;

2° le *circuit mesurant le potentiel* de la cathode par rapport à une électrode de référence.

a) Le circuit d'électrolyse

Bien des auteurs imposent manuellement l'intensité en faisant varier la position du curseur d'un potentiomètre; ce potentiomètre peut avoir une variation linéaire ou logarithmique.

On peut, pour une intensité donnée, attendre que le potentiel par rapport à l'électrode de référence se stabilise, et tenir compte de cette valeur. Pour l'inten-

sité I_1 , on a une valeur η_1 de la surtension; pour I_2 , η_2 , etc..., et l'on peut ainsi tracer la courbe.

On peut également imposer une intensité donnée et enregistrer les variations de η en fonction du temps; ou imposer une tension donnée et étudier l'intensité en fonction du temps, intensité qui est alors caractéristique de l'évolution de la réaction électrochimique.

On peut aussi imposer une intensité donnée pendant un temps déterminé, une seconde par exemple, et enregistrer le potentiel. Piontelli, dans ses études sur la polarisation des électrodes, utilise des impulsions rectangulaires de courant [20].

De nombreux auteurs emploient la méthode du « commutateur ». Le potentiel de la surface étudiée est mesuré immédiatement après la coupure de l'intensité [21 à 28].

Enfin, bien des électrochimistes ont cherché à obtenir une variation continue et rapide de l'intensité d'électrolyse, tout en restant en régime stationnaire [29, 30].

Suivant le schéma électrique choisi pour le montage, l'allure des courbes obtenues variera. En pratique, deux principes différents sont utilisés :

1°) un montage donnant une tension constante;

2°) un montage donnant une intensité constante dans le circuit.

1°) On peut maintenir la tension constante par un dispositif électronique ou à l'aide d'un montage simple (fig. 2). La source extérieure de courant alimente

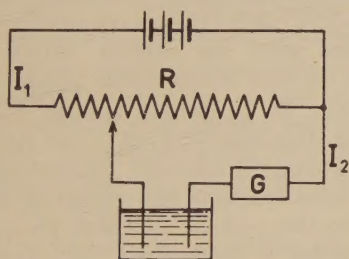


FIG. 2

un potentiomètre de résistance R traversé par l'intensité I_1 ; l'intensité I_2 mesurée par un galvanomètre G est dérivée vers la cellule électrolytique, et la tension aux bornes de la cellule électrolytique V est constante si le courant qui traverse R est beaucoup plus grand que celui traversant la cellule.

$$I_1 \gg I_2$$

I_2 peut alors, dans certains cas, être considéré comme la vitesse de la réaction électrochimique : c'est le cas de la polarographie.

2°) On peut également travailler à intensité constante. On introduit en série avec le galvanomètre mesurant l'intensité une résistance R_1 grande devant la résistance de cellule r ,

$$R_1 \gg r$$

Pour diverses valeurs de l'intensité, on mesure le potentiel de l'électrode étudiée qui est significatif de la vitesse de la réaction électrochimique (fig. 3).

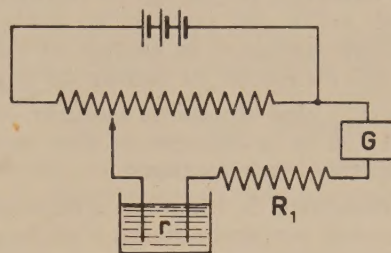


FIG. 3

Les montages précédemment décrits donnent des courbes de polarisation d'aspects différents, ce qui rend les résultats de différents auteurs difficilement comparables et rares sont les auteurs qui ont employé des méthodes de tracé identiques.

Les dimensions et les positions de l'électrode étudiée, de la contre électrode et de la cuve déterminent la distribution des lignes de forces sur la surface étudiée. Si la distribution du courant n'est pas uniforme, il y a là une nouvelle source d'erreurs.

Différentes méthodes ont été employées pour enregistrer l'intensité du courant d'électrolyse. Celle-ci est souvent mesurée à l'aide d'un galvanomètre dont on peut, quand on fait des mesures rapides, enregistrer la déviation du spot, sur papier photographique; on a ainsi une courbe i en fonction du temps qui, comparée à la courbe surtension en fonction du temps, donne une courbe $(\eta - i)$.

Quand les mesures sont lentes, une simple lecture sur la règle graduée suffit. Un galvanomètre avec stylet enregistreur peut convenir pour les mesures rapides. Des méthodes fort ingénieuses ont été mises au point; citons : Mirochnichenko [30] qui a construit un potentiomètre logarithmique dont le curseur entraîne le déroulement régulier d'un papier photographique sur lequel un galvanomètre enregistre le potentiel de l'électrode étudiée, il a ainsi directement la surtension en fonction du logarithme de l'intensité.

b) Le circuit de mesure du potentiel

Le potentiel de l'électrode à étudier est mesuré par rapport à une électrode de référence; électrode à hydrogène, électrode à calomel KCl saturée, électrode à sulfate mercurieux, etc... Nous avons vu qu'en polarographie la contre électrode sert quelquefois d'électrode de comparaison. Mais, généralement, l'électrode de référence se trouve uniquement dans le circuit de mesure de potentiel et est reliée à la solution de la cuve électrolytique par un pont légèrement effilé, dit « capillaire de Luggin », et qui se trouve le plus près possible de la surface étudiée.

Cette méthode a sa contrepartie : le capillaire perturbant la distribution du courant sur la surface

étudiée. Certains auteurs [20] ont percé un trou dans l'électrode et soudé le capillaire à l'arrière, mais ceci n'est guère faisable pour les surfaces monocristallines que nous étudierons. Le but de ce capillaire est de rendre aussi petite que possible la chute ohmique dans l'électrode étudiée et la portion de l'électrolyte qui font partie du circuit de mesure du potentiel.

Il est souvent plus simple de mesurer cette chute ohmique [31] ou de la calculer, et d'en tenir compte dans les résultats expérimentaux.

La forte résistance de beaucoup d'électrodes de référence a conduit certains auteurs à utiliser des électrodes de comparaison de faibles résistances dont le potentiel est soigneusement étudié et repéré par rapport à une des électrodes de références citées plus haut. Ces électrodes de comparaison peuvent être de même nature que l'électrode étudiée, mais ne sont pas polarisées (fig. 4).

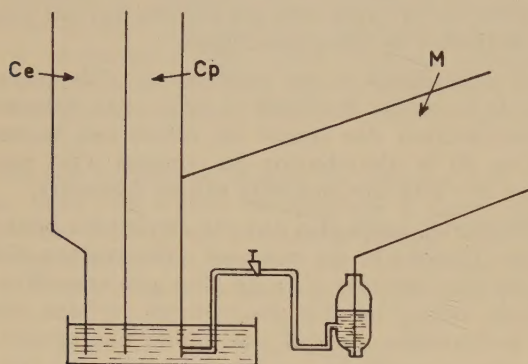


FIG. 4

Ce : circuit d'électrolyse.

Cp : circuit de mesure du potentiel de la cathode par rapport à l'électrode de comparaison.

M : mesure du potentiel de l'électrode de comparaison par rapport à l'électrode de référence.

La mesure du potentiel de l'électrode étudiée par rapport à l'électrode de comparaison peut être faite par quatre types de méthodes différentes :

- 1°) les méthodes potentiométriques;
- 2°) les appareils électrostatiques;
- 3°) les voltmètres à lampes électroniques;
- 4°) les oscillographes.

1°) *Les méthodes potentiométriques.* — La méthode dite « d'opposition » a été la plus employée. Un galvanomètre sert généralement d'appareil de zéro pour rééquilibrer le pont pour chaque mesure. Mais tant que le pont n'est pas équilibré le galvanomètre dévie, et la pile électrode étudiée-électrode de référence, débite, introduisant une polarisation supplémentaire de l'électrode étudiée pendant la mesure, ce qui est un réel inconvénient.

Un simple pont à fil a souvent été utilisé pour ce genre de mesures. Le potentiomètre A.O.I.P., le potentiomètre de Raps, le pont de Thomson, le potentiomètre de Leeds et Northrup, etc... ont été également employés pour ces mesures.

2°) *Les appareils électrostatiques.* — L'électromètre à cadran, par exemple, est infiniment préférable à la méthode précédente, mais il est d'un maniement plus délicat et manque de sensibilité.

3°) *Les voltmètres électroniques.* — Les types de voltmètres électroniques sont nombreux. Ils ont une grande impédance d'entrée. Certains modèles sont d'une grande précision.

4°) *Les oscillographes.* — L'emploi des oscillographes cathodiques rencontre quelques difficultés. Cependant, permettant par simple photographie d'avoir l'évolution du potentiel en fonction du temps, c'est une des méthodes les plus employées [20, 21, 23, 32, 33].

Si l'on veut opérer rapidement, il est nécessaire d'enregistrer le potentiel, que ce soit en fonction du temps ou directement, en fonction de l'intensité. On peut, soit faire un enregistrement photographique (oscillographe, galvanomètre), soit utiliser un système enregistreur à plume (Pont électronique « Philips »).

B. — Réactions d'électrodes sur amalgames et monocristaux

1. — AMALGAME DE ZINC

L'amalgame de zinc, qui est aisé à fabriquer, soit dilué, soit assez concentré, a souvent servi à l'étude des phénomènes cathodiques ou anodiques. En effet, innombrables sont les études faites sur gouttes d'amalgame de zinc à une seule phase.

L'impédance de la double couche électrochimique a été étudiée (Gerisher [34, 35]) par des méthodes de travail en courant alternatif. Stromberg A. G. a publié des articles traitant des courants d'échanges sur amalgame de zinc; on ne donnera ici qu'une référence [36]. Randles et Somerton [37], travaillant dans ce sens et dans des conditions voisines sur amalgame de zinc, trouvent une énergie d'activation de 8,8 kilocalories, en solution de nitrate de zinc.

Dans la littérature, le mot stationnaire qualifie une électrode qui reste immobile dans la solution, et dont la surface est constante par opposition aux électrodes à gouttes employées en polarographie, dont la surface est renouvelée et varie continuellement.

Budov et Lossev [38] agitent continuellement la surface de leur électrode stationnaire et étudient les courants d'échange à l'équilibre avec des traceurs radioactifs. En 1950, Miller et Pleskov [39] étudient des électrodes stationnaires de zinc radioactif du point de vue des courants d'échange. Balkansky M. [40] a publié en 1957 une étude sur électrode à gouttes d'amalgame de zinc 1 %, à différentes températures, d'où il tire l'énergie d'activation des ions zinc et il compare ces résultats à ceux obtenus dans les mé-

mes conditions sur gouttes de mercure pur où la diffusion des ions zinc dans le mercure est prépondérante. L'énergie d'activation des ions Zn^{++} d'une solution de $\text{SO}_4 \text{Zn}$ 0,1 M sur un amalgame à 1 % serait de 700 calories.

Akmetov N. S. et Vozdvizhenskiï [41] ont étudié, sur amalgame de zinc, l'évolution du potentiel thermodynamique, en solution de sulfate de zinc normal, en fonction du temps; l'expérience se prolongeant une heure le potentiel varie continuellement. Par contre, dans l'ensemble de la littérature, on considère le potentiel thermodynamique de l'amalgame de zinc comme parfaitement stable.

2. — LES MONOCRISTAUX

Les recherches faites sur les électrodes métalliques convenablement orientées et préparées ont eu souvent pour but l'étude de la structure cristalline des dépôts. La finesse des grains et l'orientation du dépôt sont observées avec soin. La corrosion est également un sujet très étudié du point de vue électrochimique.

Dans l'étude qui va suivre, nous nous intéresserons au potentiel d'une électrode monocristalline de zinc polarisée cathodiquement. Nous mettrons donc l'accent sur les publications permettant de mieux comprendre ce sujet.

De nombreuses études rendent compte du rôle de l'orientation cristallographique de la surface des électrodes dans leurs propriétés électrochimiques [42 à 45]. Des essais répétés pour relier le potentiel réversible d'une électrode à son orientation cristallographique ont donné lieu à des publications [46 à 57].

Certains auteurs ayant préparé mécaniquement les surfaces étudiées, ne trouvent aucune différence [55, 56]; d'autres signalent de petites différences de potentiel entre les différentes faces étudiées [54]. Une seule conclusion s'impose : la préparation de la surface joue un rôle prépondérant.

Une électrode métallique, polarisée, plongeant dans une solution aqueuse d'un des sels de ce métal permet l'étude cinétique du phénomène cathodique et anodique. Piontelli, Poli et Paganini ont publié une étude dans ce sens sur monocristaux d'argent et de cuivre [58], Leidheiser et Gathway sur ceux de cuivre [59], Piontelli et Poli sur ceux de plomb [60], étain [61] et bismuth [62].

Nous venons de citer les travaux faits sur les monocristaux métalliques autres que les monocristaux de zinc. Précisons maintenant les recherches entreprises au sujet des monocristaux de zinc.

En 1929 et 1930, Straumanis [63, 64], publie une longue étude sur le potentiel et la dissolution d'un monocristal de zinc. Il étudie les plans (0001), (1010) et (1120). Citons seulement quelques phrases tirées de ses conclusions.

« Les différentes faces d'un monocristal de zinc se comportent en solution de sulfate de zinc de la même

façon. Quand l'acidité de la solution augmente, les potentiels deviennent plus nobles, passent par un minimum, et redeviennent moins nobles ». Il montre ensuite que la relation potentiel-vitesse de dissolution est linéaire, ceci sur toutes les faces. « Les différentes faces d'un monocristal de zinc ne se dissolvent pas à la même vitesse dans $\text{SO}_4 \text{H}_2 \text{2N}$. On a (0001) désignant la vitesse de dissolution sur le plan (0001), etc... ».

$$(1120) > (1010) > (0001)$$

Il étudie également les potentiels des faces dans les solutions où barbote soit de l'oxygène, soit de l'hydrogène.

En 1931, K. E. Kreuchen [65] observe une différence de potentiel entre le plan (0001) et le plan (1010), ceux-ci préparés en clivant un monocristal de zinc dans l'air liquide.

En 1937, Mikhaliev [66] publie une étude sérieuse du dépôt galvanoplastique de zinc sur monocristal de zinc.

La structure hexagonale du zinc permet d'envisager théoriquement de grandes différences de potentiel [67, 68] entre les faces d'un monocristal.

En 1950, W. Lorenz [69], à la suite de considérations théoriques sur la vaporisation isotherme d'un métal sous sa propre pression de vapeur, pense que les différences de potentiel entre les faces au voisinage de l'équilibre thermodynamique ne sont pas sensibles. Mais, considérant que l'adsorption d'électrolyte n'est pas la même suivant les faces, il est invraisemblable que les différentes faces aient le même potentiel d'équilibre. D'autre part, les travaux d'extraction des électrons diffèrent sur les plans (0001) et (1010) du zinc, (3,28 eV et 3,09 eV). Le plan (0001) a la plus petite énergie superficielle, donc, loin de l'équilibre thermodynamique, il est très probable qu'on observera des différences de potentiel suivant les différentes faces.

En 1954, Lorenz [15] étudie théoriquement la croissance d'un cristal de zinc.

En 1955, Cavallero et Bolognesi [70] publient un article traitant de la dissolution anodique et des dépôts de zinc sur le plan de base de l'hexagone (0001), notant le rôle des inhibiteurs et des brillanteurs sur la qualité du dépôt.

Trois auteurs russes [71], en 1955, traitent du comportement anodique du zinc.

En 1956, Akmetov et Vozdvizhenskiï [41] étudient le potentiel thermodynamique de l'amalgame de zinc et son évolution en fonction du temps. Dans ce même article, ils étudient longuement l'évolution du plan (0001) qu'ils appellent plan de base, et du plan (1010) qu'ils appellent plan prisme, en fonction du temps, et la dissolution anodique de ces deux faces. Leurs conclusions sont simples : la non reproductibilité des résultats obtenus par d'autres auteurs est due à ce que les surfaces sont préparées par des méthodes différentes : polissage chimique, polissage électrolytique dans divers bains.

Akmetov et Vozdvizhenskii ont étudié l'évolution du plan base et du plan prisme poli électrochimiquement dans une solution de potasse à 25 % ; ces faces, dans une solution de sulfate de zinc normale, ou de chlorure d'ammonium normale, ont, par rapport à une électrode à calomel saturée, des potentiels différents. On lit, page 1201 : « Au début, le plan base est plus négatif que le plan prisme, après 3 à 10 minutes leurs potentiels sont égaux. Cette différence s'annule d'autant plus vite que les échantillons sont restés plus longtemps dans le bain de polissage ; puis peu à peu le plan de base devient plus positif que le plan prisme ». On voit comme il est difficile de tenir compte de ces valeurs.

Cependant, en clivant dans l'air liquide des monocristaux de zinc, Akmetov et Vozdvizhenskii ont obtenu des résultats meilleurs, le plan base resterait continuellement plus positif que le plan prisme, lui-même d'un potentiel plus positif que le potentiel du zinc polycristallin. Ce dernier point est parfaitement illogique si, comme il est normal, le potentiel est lié à la densité atomique des différents plans ; le plan de base a la densité la plus forte, donc le potentiel le plus positif, tandis que le zinc polycristallin, ayant une densité moyenne, devrait avoir un potentiel moyen. Ces deux auteurs n'ont pas envisagé le processus cathodique.

En 1959, V. V. Damiano et M. Herman [49] publient les résultats obtenus en étudiant la corrosion du plan de base (0001).

La lecture de ces articles fait ressortir deux choses que nous vérifierons par la suite : d'abord les différences de potentiels à courant nul des différents plans d'un monocristal de zinc sont pratiquement inobservables car, si théoriquement les différentes densités électroniques, nous le verrons plus loin, font prévoir des différences de potentiel, ces différences sont du même ordre de grandeur que les erreurs d'expérience. Ensuite, les auteurs se sont limités à l'étude de un, ou deux plans, en régime anodique, n'ayant ainsi qu'une vue partielle des phénomènes et ne parvenant à aucune conclusion quant à l'influence de la structure de l'électrode sur les réactions électrochimiques.

II. — APPAREILLAGES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ces réactions d'électrodes ont été étudiées sur monocristaux de zinc ⁽¹⁾ dont nous allons tout de suite préciser la fabrication et l'orientation.

Leur cinétique est étudiée par un montage que nous décrirons plus loin, et qui permet d'obtenir des courbes de polarisation en régime stationnaire.

(1) Nous voulons tout de suite remercier M. le Professeur Chaudron de nous avoir acceptée dans son Laboratoire de Vitry, et M. Montuelle de nous avoir rapidement mise au courant des techniques métallurgiques et cristallographiques, tandis que nous bénéficions de la sympathie de tous.

A. — Les monocristaux

1. — FABRICATION

Les électrodes monocristallines sont obtenues à partir de zinc bidistillé d'une pureté de 99,997 %. Le zinc est un métal hexagonal compact. La maille a trois axes égaux coplanaires à 120° l'un de l'autre, tous les trois orthogonaux à un quatrième axe dit axe *c*. En employant la notation classique :

$$a_1 = a_2 = a_3 \neq c,$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ,$$

$$\gamma = 120^\circ,$$

$$c/a = 1,86,$$

$$r_M = 1,32 \text{ \AA} ; 1,57 \text{ \AA}.$$

Nous avons fait quelques essais de fabrication de monocristaux de zinc par la méthode dite de Bridgmann : fusion du zinc à 460° dans un tube scellé en verre « Pyrex » dont le fond est effilé, refroidissement et solidification progressive en commençant par la pointe du bas, le tube sortant à une vitesse de 40 cm/heure d'un four vertical. Le réactif macrographique employé pour se rendre instantanément compte de l'état cristallin du zinc est une attaque à l'acide chlorhydrique concentré ; on rince ensuite abondamment à l'eau. La méthode de Bridgmann permet d'obtenir de gros cristaux cylindriques. Elle est inadaptée à notre cas en raison des difficultés rencontrées lors du découpage du monocristal obtenu suivant les plans déterminés. Les procédés mécaniques semblent détériorer complètement le réseau et les procédés électrolytiques nécessitant un appareillage fort compliqué.

Nous avons donc cherché à obtenir directement un cristal ayant la forme d'un petit rectangle de 1 et 4 cm de côté, et de 1 mm d'épaisseur, et, dans ce but, essayé la méthode d'écroûissage critique.

Le zinc est laminé en une feuille de 1 mm d'épaisseur et découpé en échantillons de la taille désirée. Après un premier recuit de une demi-heure à 290 °C, qui assure des grains d'une grosseur de 2 à 3 mm², à l'aide d'une machine de traction, les échantillons sont ensuite étirés de 0,25 %, 0,5 %, 1 %, 2 %, 5 %, puis abandonnés pendant 14 heures dans un four à 370 °C.

L'écroûissage optimum semble être 0,5 %, ce qui est difficile à faire avec précision sur des échantillons de cette taille ; les grains arrivent alors à une grosseur de 5 à 10 mm².

Nous avons ensuite envisagé une méthode de fusion et solidification progressive dans une nacelle en graphite à fond plat, maintenue horizontale, qui entre puis sort d'un four itinérant à une vitesse constante ; les vitesses essayées étaient de 20 cm/heure, 40 cm/heure, 60 cm/heure et plus, la température du four étant maintenue à 460 °C ; les résultats obtenus par cette méthode sont médiocres.



FIG. 5

a : zinc polycristallin.
b : zinc après recuit.
c : zinc monocristallin à partir du point *p*.

Nous avons profité de ces essais pour mettre au point le mode de fabrication qui nous a permis de préparer les monocristaux utilisés dans cette étude. Des échantillons de la forme indiquée sur la figure 5*a* sont découpés et soumis à un recuit de trois heures à l'air dans un four à moufle à 450 °C. Les grains ont ainsi environ un demi-centimètre carré de surface (fig. 5*b*). Un de ces échantillons est alors placé dans un tube « Pyrex à fond plat » (*a*, fig. 6), lequel se trouve dans un four itinérant à 460 °C et allant à une vitesse de 21 cm/heure (fig. 6). Si la fusion, puis la solidification commence par un point *p*, par exemple, de la partie mince de l'échantillon, qui se trouve n'être qu'un seul grain, ce grain sert de germe et tout le reste de l'échantillon prendra son orientation (fig. 5*c*).

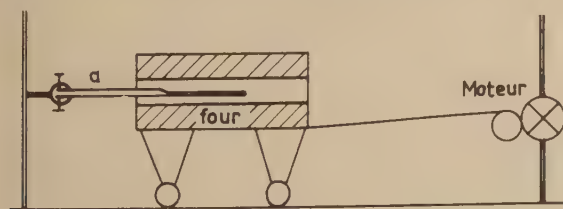


FIG. 6

2. — ORIENTATION

Les 35 échantillons traités par cette méthode de recuit suivi de fusion ont donné à peu près tous des monocristaux. Ces cristaux de zinc sont soumis à un

examen aux rayons X par la méthode dite de « Latier en retour ». Nous utilisons l'appareillage des établissements Baudoin. La distance film-cristal est de 3 cm; le collimateur de 0,4 mm de diamètre est placé au centre du film, et on emploie un tube à anticathode de tungstène alimenté sous 10 mA et 40 kV. Il faut poser de 1 h 1/4 à 1 h 1/2 dans ces conditions pour que les taches correspondant aux plans apparaissent nettement sur le film. Les taches situées sur une hyperbole sont dues à la réflexion par des plans « en zone », c'est-à-dire des plans parallèles à un axe dit axe de zone. Reportant ces hyperboles sur une abaque de Greninger, on lit aisément sur ces films l'angle d'inclinaison φ entre l'axe de zone et sa projection sur le plan du film d'une part, et l'angle de rotation Φ entre la projection de l'axe de zone et une verticale de référence d'autre part. Ces angles sont reportés sur un réseau stéréographique de Wulff, qui est la projection, sur un plan, de l'ensemble des méridiens et des parallèles d'une sphère graduée, l'axe nord-sud étant parallèle au plan de projection. Ces résultats sont ensuite reportés sur la projection stéréographique de référence (0001) du zinc.

Chaque plan d'un cristal peut être représenté par son pôle sur la sphère de référence, l'angle de deux plans cristallins est égal — sur le grand cercle commun aux deux pôles — au nombre de degrés séparant ces deux pôles. En pratique, pour repérer un plan cristallographique, on n'emploie pas la projection sphérique, mais une projection de cette sphère sur un plan. Le plan (0001) se trouve au centre de la pro-

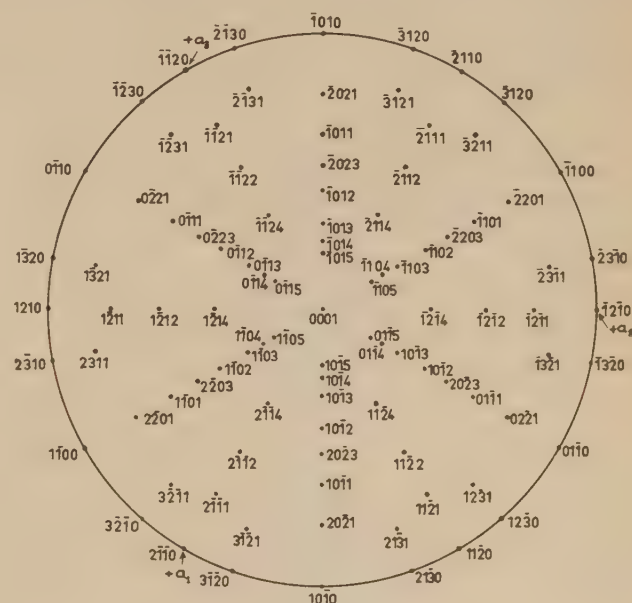


FIG. 7

jection (fig. 7) [72]. On construit la projection en calculant les angles entre les pôles et entre les directions cristallographiques; nous avons trouvé dans la littérature (fig. 8) ces valeurs pour le zinc.

HKIL	hkil	Zinc $c/a = 1.8563$
0001	10 $\bar{1}$ 8	15° 0.0'
	10 $\bar{1}$ 7	17° 1.5'
	10 $\bar{1}$ 6	19°39.5'
	10 $\bar{1}$ 5	23°12.3'
	10 $\bar{1}$ 4	28°10.6'
	20 $\bar{2}$ 7	31°29.0'
	10 $\bar{1}$ 3	35°32.7'
	20 $\bar{2}$ 5	41°24.6'
	10 $\bar{1}$ 2	46°59.0'
	20 $\bar{2}$ 3	55° 1.0'
	10 $\bar{1}$ 1	64°59.5'
	20 $\bar{2}$ 1	76°52.2'
	10 $\bar{1}$ 0	90° 0.0'
	21 $\bar{3}$ 2	70°37.1'
	21 $\bar{3}$ 1	79°59.8'
	21 $\bar{3}$ 0	90° 0.0'
	11 $\bar{2}$ 8	24°53.7'
	11 $\bar{2}$ 6	31°44.9'
	11 $\bar{2}$ 4	42°51.7'
	11 $\bar{2}$ 2	61°41.3'
	11 $\bar{2}$ 0	90° 0.0'
	12 $\bar{3}$ 2	70°37.1'
	12 $\bar{3}$ 1	79°59.6'
	12 $\bar{3}$ 0	90° 0.0'
10 $\bar{1}$ 0	21 $\bar{3}$ 0	19° 6.4'
	11 $\bar{2}$ 0	30° 0.0'
	12 $\bar{3}$ 0	40°53.6'
	01 $\bar{1}$ 0	60° 0.0'

FIG. 8

Ainsi donc ont été dépouillés les films obtenus aux rayons X par la méthode de « Laue en retour », et ces résultats sont reportés sur le triangle stéréographique unitaire, tenant compte des symétries du cristal (fig. 9).

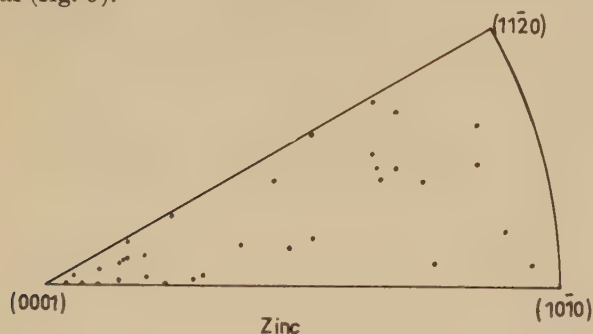


FIG. 9

Nous avons choisi parmi les cristaux obtenus ceux qui nous ont semblé les plus intéressants pour en faire l'étude électrochimique. On remarque que nous avons obtenu de nombreux cristaux voisins de (0001), tandis que fort peu sont proches de (1120).

3. — PRÉPARATION DES SURFACES

La préparation des surfaces des monocristaux pourrait, à elle seule, faire l'objet d'un chapitre de cette thèse. Nous n'examinerons cette question que sous l'angle nécessaire à la compréhension de ce travail.

Les monocristaux obtenus sont grossièrement plans et ont environ 1 cm, sur 4 cm; or notre étude se fera sur des surfaces extrêmement petites. Nous avons donc découpé à la scie d'horloger, très délicatement, ces cristaux en petits carrés de 3 mm $\times$ 3 mm, qui peuvent ainsi entrer dans le support décrit plus loin. Ces petits carrés sont polis mécaniquement, d'abord sur papier 600, puis sur feutres à l'alumine « trois heures », à l'alumine « 12 heures », et à l'alumine « 24 heures ». Un examen microscopique nous assure alors que nous sommes sur une surface plane et presque sans défaut. Ce polissage mécanique forme à la surface du zinc une couche de Beilby, couche qu'il va falloir faire disparaître par un polissage ou un bombardement ionique.

Le polissage électrochimique a souvent été employé pour la préparation des surfaces de zinc, et, que ce soit en bain chromique ou phosphorique, on obtient des surfaces d'un beau brillant. L'appareil « Ellopol » mis au point par M. Jacquet donne également de bons résultats quant à l'aspect microscopique de la surface (fig. 10).

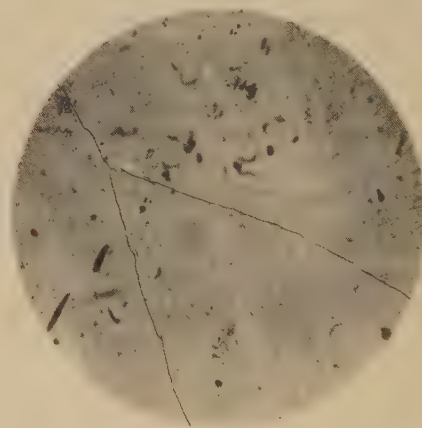


FIG. 10

Mais, si nous avons cherché à obtenir des « surfaces lisses et brillantes, ou qui fassent apparaître nettement par un examen microscopique les détails structuraux du métal, nous avons cherché surtout un moyen d'accéder à la partie interne non perturbée du métal sans toutefois modifier le profil externe de l'électrode ». C'est pourquoi un examen par diffraction électronique de la surface nous a semblé indispensable. A l'examen des surfaces polies électrolytiquement quelques taches apparaissent sur les clichés de diffraction électronique, mais un fond continu

intense révèle la présence d'un film amorphe à la surface du métal, que les spécialistes évaluent à une quarantaine d'angströms.

Nous avons également essayé de faire suivre le polissage mécanique d'un polissage chimique [73]. Après quelques secondes dans un mélange d'acide nitrique fumant et d'eau (75 cm³ d'acide nitrique + 25 cm³ d'eau), on lave rapidement à l'eau distillée bouillie et on sèche entre deux feuilles de papier « Joseph ». Ces surfaces ainsi préparées ont été également observées par diffraction électronique : de nombreuses taches apparaissent sur le diagramme, correspondant bien à l'orientation trouvée aux rayons X.

Cependant, un léger film amorphe de l'épaisseur d'une dizaine d'angströms couvre la surface; seul le bombardement ionique permet de le retirer. Nous avons alors, par diffraction électronique, de nombreuses taches.

Le bombardement ionique ⁽¹⁾ est effectué sous 4 500 volts et 1 milliampère, sous atmosphère d'argon, pendant cinq minutes environ. Le faisceau d'ions attaque l'échantillon sous un angle déterminé et l'aspect final de la surface dépend de cet angle. Ces essais ont été faits avec un angle d'attaque de 20°. Pendant le bombardement, le cristal tourne continuellement maintenu dans le même plan. Ces surfaces peuvent rester quelques heures à l'air sans que la diffraction électronique décèle la formation d'oxyde.

Ces surfaces donnent du point de vue électrochimique des résultats irreproductibles, nous ne l'emploierons pas dans le travail qui va suivre. Cependant, il est intéressant de comprendre pourquoi la reproductibilité est moins bonne par cette méthode. Outre qu'il est difficile de reproduire exactement les conditions expérimentales de bombardement, les surfaces sont ensuite examinées avec les électrons rapides produits sous des tensions de plusieurs dizaines de milliers de volts, ce qui ne renseigne pas sur l'état de la toute première couche d'atomes se trouvant à la surface du métal. Sur les monocristaux de zinc, on ne trouve pas de travaux faits dans ce sens, mais sur d'autres métaux, cette question a été très étudiée. On constate d'abord que le bombardement avec des ions positifs désorganise complètement la ou les premières couches atomiques de la surface et qu'un recuit est nécessaire pour redonner aux atomes superficiels une orientation conforme à celle de la masse du métal et qu'ils avaient primitivement; pour ces observations, il faut employer des électrons lents, produits sous quelques centaines de volts.

Sosnovsky a publié dernièrement une étude dans ce sens faite sur des monocristaux d'argent [74], mais c'est sur le germanium que les travaux sont les plus poussés; pour nettoyer une surface, plusieurs bom-

bardements sont faits, suivis chacun d'un recuit à la température convenable, la surface du germanium est alors examinée par diffraction d'électrons lents [75]. On a là certainement un excellent moyen de préparer des surfaces propres, mais nous n'avons pas à notre disposition l'appareillage nécessaire.

Nous avons donc choisi le polissage chimique précédé d'un polissage mécanique comme mode de préparation des surfaces. Ceci se justifie, la structure de la surface étant alors très proche de l'orientation interne non perturbée du métal; de plus, les surfaces préparées de cette manière peuvent se conserver plusieurs heures à l'air sans que par diffraction électronique on trouve trace d'oxyde. C'est cette méthode qui est employée dans les expériences discutées dans le chapitre suivant.

4. — LE SUPPORT DES MONOCRISTAUX

Nous nous sommes particulièrement attachée à faire pour la cathode un support facile à introduire dans la solution, délimitant avec précision la surface à étudier tout en assurant un bon contact électrique, et ne perturbant pas l'état cristallin du métal à étudier. Ce support est en « plexiglas » : il comprend deux morceaux se vissant l'un dans l'autre, l'électrode à étudier se trouve à l'intérieur en *a*; un trou rond met en contact la surface à étudier et la solution, une tige de nickel filetée se vissant à l'intérieur assure le contact électrique (fig. 11); l'ensemble du support a 4 cm de haut, la surface du métal en contact avec la solution est de 4,9 mm²; au cours de ces expériences, nous avons souvent contrôlé ces contacts par une mesure ohmique de la résistance du support et de l'électrode contenue dans le support.

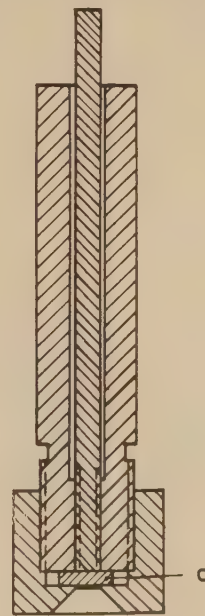


FIG. 11. — *a* : monocristal de zinc.

(1) L'obligeance et la compétence des chercheurs des Laboratoires de Bellevue nous ont beaucoup aidée dans ce travail. Nous les en remercions.

B. — Les amalgames et les solutions

1. — PRÉPARATION DES AMALGAMES

Deux procédés de fabrication sont possibles, soit par électrolyse sur une cathode de mercure de poids connu, soit par dissolution directe d'un poids connu de zinc dans un poids connu de mercure. La fabrication par électrolyse impose une série de lavages pour débarrasser l'amalgame de la solution mère. Il nous a semblé préférable de dissoudre une quantité connue de zinc préalablement dégraissé dans le trichloréthylène, puis attaqué à l'acide chlorhydrique et enfin abondamment rincé à l'eau bidistillée, séché et découpé en petites parcelles.

Le mercure, après une série de lavages mécaniques, est bidistillé sous vide. Le mercure, en quantité connue, est introduit dans un flacon et recouvert de quelques centimètres d'une solution de sulfate de zinc deux fois moléculaire saturée d'azote; on introduit le zinc et on agite doucement. Nous avons ainsi préparé des amalgames à 4, 1, 0,5 et 0,05 %.

2. — SUPPORT DES AMALGAMES

Le support des amalgames qui sert à introduire l'amalgame dans la solution est représenté figure 12. C'est un tube de verre recourbé dans lequel est soudé un fil de platine assurant un bon contact entre l'amalgame et les circuits de mesure et d'électrolyse. La surface de l'électrode est ainsi une calotte sphérique dont le diamètre est de 2,37 mm et dont la flèche varie entre 0,70 et 0,85 mm, suivant la façon dont la goutte d'amalgame est placée sur le support; ces mesures ont été faites au cathétomètre.

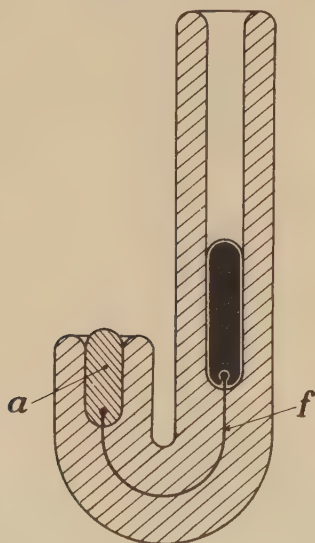


FIG. 12. — *a* : amalgame; *f* : fil de platine.

3. — LES SOLUTIONS

La surface est donc en moyenne de 5,9 mm², il faut tenir compte de ce chiffre pour déterminer la densité de courant.

Les solutions sont faites avec de l'eau distillée, purifiée sur une colonne échangeuse d'ions, qu'on fait bouillir pour éliminer les gaz dissous. Le sulfate de zinc employé est un produit « Prolabo R. P. » (SO₄Zn, 7 H₂O). Avant de mettre la solution dans la cuve d'électrolyse, on fait barboter l'azote une nuit, puis la solution une fois dans la cuve, l'azote barbote toujours; cependant quelques minutes avant les mesures, on arrête le barbotage en laissant l'azote se dégager à la surface de la solution, maintenant ainsi une atmosphère d'azote de 2 cm d'eau de surpression à la surface.

Nous avons utilisé de l'azote R, d'abord sortant directement d'un flacon laveur pour aller dans la solution, puis, reprenant une méthode utilisée avec succès au Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne, nous avons tenté de purifier l'azote R des traces d'oxygène qu'il contient en faisant barboter ce gaz dans une colonne de 80 cm de haut, contenant du sulfate de vanadium sous sa forme réduite, puis dans une colonne identique contenant de l'eau bidistillée bouillie. Nous avons utilisé des solutions assez concentrées (deux fois moléculaires) afin de diminuer au maximum la résistance ohmique entre l'électrode étudiée et l'électrode de comparaison. De plus, cette concentration en ions zinc assure une activité constante malgré la quantité d'ions zinc déposés.

C. — Le montage

Etudions maintenant le montage qui nous a servi à faire ces mesures.

Nous devons mesurer d'une part l'intensité du courant passant entre l'anode et la cathode, et d'autre part la polarisation de cette cathode par rapport à une électrode de référence.

1. — MESURE DE L'INTENSITÉ DU COURANT D'ÉLECTROLYSE

Envisageons d'abord la mesure de l'intensité. Le courant entre l'anode et la cathode est fourni par une batterie de 2 volts alimentant deux potentiomètres de 500 Ω et 50 kΩ montés en cascade. Le déroulement de ces potentiomètres à une allure régulière est assuré par un moteur synchrone, un système de poulies assurant l'entraînement à une même vitesse des deux potentiomètres. Une résistance grande devant la résistance de la cuve électrolytique est montée en série avec le galvanomètre mesurant l'intensité : 2 000 Ω.

La résistance intérieure du galvanomètre est de 400 Ω.

L'intensité circulant entre l'anode et la cathode est mesurée par un « graphispot » : enregistreur asservi à un galvanomètre antivibratoire. Un chariot mobile porte un style permettant l'inscription en coordonnées rectilignes. Un récepteur photoélectrique sert de détecteur au spot lumineux; l'amortissement du système asservi est assuré; ce système peut avoir des vitesses maxima de 600 mm/s.

Deux moteurs synchrones et un jeu d'engrenages permettent de réaliser dix vitesses différentes de déroulement du papier allant de 0,2 à 10 mm/s. C'est solidairement à ces moteurs que sont liés les potentiomètres dont nous avons parlé précédemment. L'intensité passe ainsi de 0 à 25 microampères en 35 secondes; nous avons une courbe du genre de celle de la figure 13.

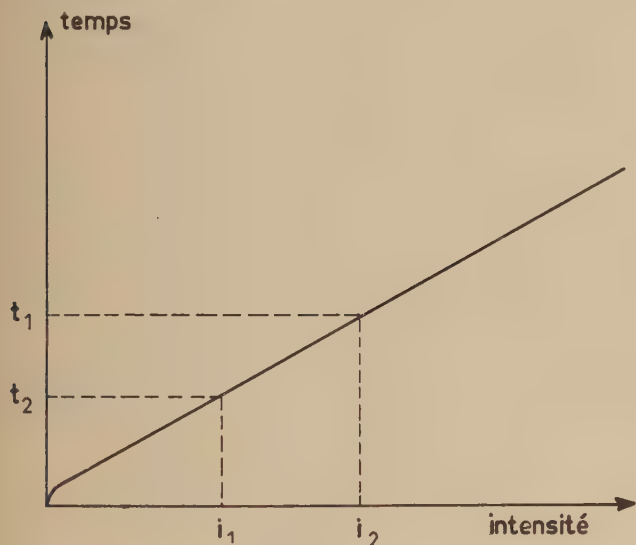


FIG. 13

Un interrupteur K_1 permet de couper ce circuit d'alimentation au début et à la fin de l'expérience (fig. 14). Un interrupteur K_2 sert à la mise en route et à l'arrêt du moteur du graphispot.

2. — MESURE DU POTENTIEL DE LA CATHODE

Voyons maintenant le dispositif de mesure et d'enregistrement du potentiel de la cathode par rapport à une électrode de comparaison. Nous avons employé le pont électronique « Philips P.R. 22 10 A/21 » qui, à l'aide d'un amplificateur et d'un servomécanisme, mesure, au centième de millivolt, des tensions continues de l'ordre du millivolt et les enregistre par voie électronique. Grâce à une méthode de compensation, on limite les erreurs provoquées par la chute de tension dans les fils de connexion. Un moteur assure un déroulement régulier du papier enregistreur à une vitesse de 20 cm/minute. Un interrupteur K_3 permet de synchroniser le déroulement de papier enregistreur du pont électronique Philips et celui du graphispot commandé par K_2 . Nous avons ainsi une cour-

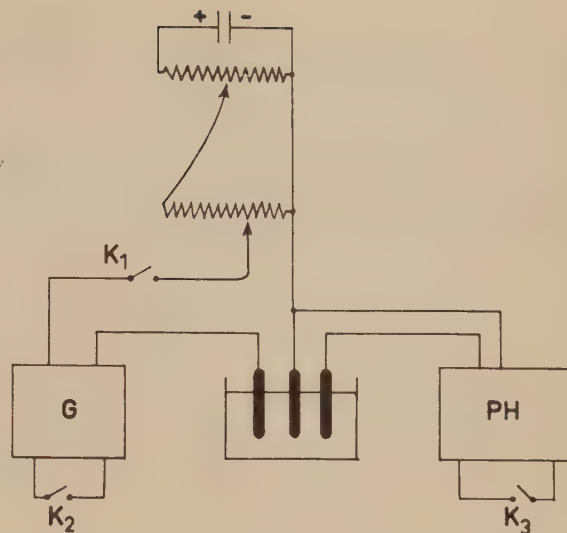


FIG. 14

G : galvanomètre enregistreur « Graphispot ».
PH : pont électronique « Philips ».

be potentiel-temps (fig. 15) qui, combinée à la courbe intensité-temps et en tenant compte de la surface de l'électrode, donne la courbe surtension-densité de courant (fig. 16).

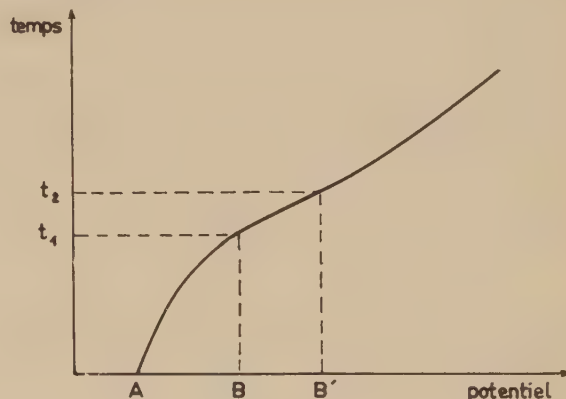


FIG. 15

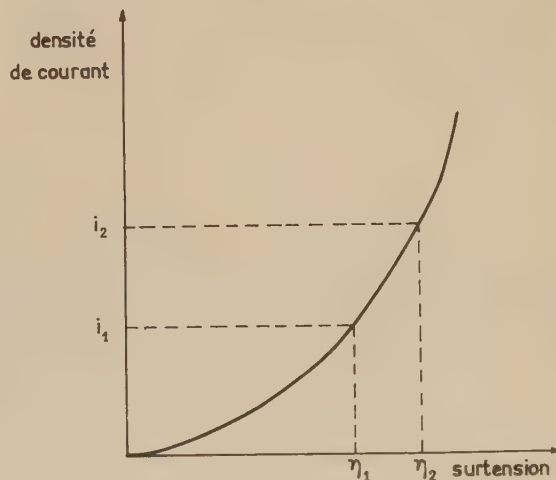


FIG. 16

Le pont électronique doit être soigneusement mis à la terre : des fils blindés le relient aux électrodes à mesurer, et il a été rééquilibré chaque jour avant de tracer une courbe.

On trouve maintenant dans le commerce des enregistreurs X Y qui permettent d'avoir directement les courbes densité de courant en fonction du potentiel ; ceci simplifierait beaucoup le travail.

3. — ELECTRODES DE COMPARAISON. ELECTRODE DE RÉFÉRENCE

Le pont électronique Philips a une impédance d'entrée de 600 Ω , Il permet donc des mesures de potentiels dans un circuit électrolytique ayant quelques dizaines d'ohms. Nous avons dû choisir une électrode de comparaison ayant une faible résistance.

Nous avons vérifié la stabilité dans une solution de sulfate de zinc deux fois moléculaire, saturée d'azote, d'une lame de zinc polycristallin de 1 cm sur 3 cm dont nous avons observé le potentiel pendant une journée avec un voltmètre électronique « Tacussel » à forte impédance d'entrée, par rapport à une électrode à calomel KCl saturé. Nos expériences durant quelques minutes, nous avons donc là une électrode de comparaison suffisante. Mais d'un jour à l'autre on peut avoir de légères variations.

En A (fig. 15), nous lisons le potentiel V_0 du monocristal par rapport au zinc polycristallin, puis le temps variant, l'intensité augmente proportionnellement ; au temps t_1 l'intensité i_1 traverse le circuit d'électrolyse et le potentiel V_1 de la cathode est représenté en B ; la distance AB représente la surtension :

$$AB = V_1 - V_0 = \eta_1.$$

Au temps t_2 , l'intensité i_2 traverse le circuit d'électrolyse et le potentiel V_2 de la cathode monocristalline est représenté en B'. AB' représente la nouvelle surtension :

$$AB' = V_2 - V_0 = \eta_2.$$

On construit ainsi de proche en proche la courbe densité de courant-surtension représentée figure 16.

4. — LA CELLULE

Nous allons maintenant étudier la cellule elle-même. C'est un petit cristalliseur de 6 cm de diamètre, fermé hermétiquement. Le couvercle sert de support à une contre-électrode en zinc polycristallin de 2×2 cm qui plonge dans la solution. Un tube d'arrivée d'azote traverse ce couvercle et permet de faire barboter l'azote dans la solution, un autre tube de polyvinyle adapté au couvercle permet de mesurer, à l'aide d'un manomètre, la pression d'azote à la surface de la solution. Une lame de zinc polycristallin de 1×3 cm, plongeant dans la solution, est maintenue d'une façon étanche par le couvercle et sert d'électrode de comparaison ; enfin, un orifice, fermé

habituellement, permet d'introduire rapidement la surface étudiée déjà fixée dans un support et connectée au pont électronique. Le support de la cathode a déjà été décrit (fig. 11).

5. — LA THERMOSTATISATION

Cette cuve plonge dans un thermostat à eau dont la régulation thermique est assurée à 1/10 de degré près par un thermomètre à contact et un système de relais. L'eau du thermostat est brassée par le barreau aimanté d'un agitateur magnétique (fig. 17).

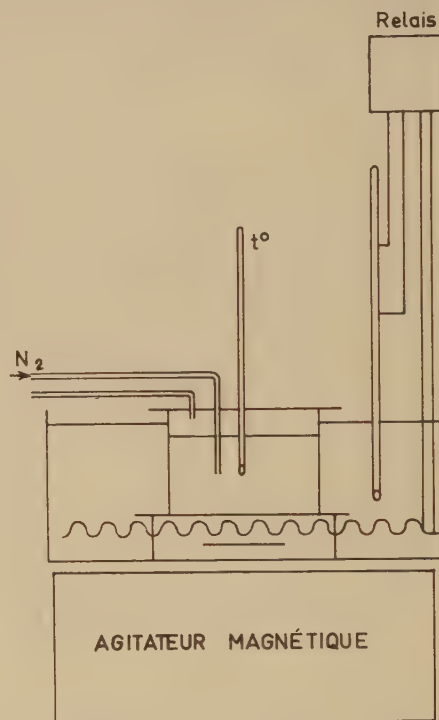


Fig. 17

D. — Mode opératoire

Le déroulement des potentiomètres assurant la variation de l'intensité peut être plus ou moins rapide. Ce déroulement est solidaire de celui du papier du graphispot ; sa vitesse est, à une constante près, celle du papier du graphispot et peut varier de $K \times 10$ mm/s à $K \times 0,2$ mm/s.

Si le déroulement est trop rapide, pour une densité de courant donnée, la mesure du potentiel n'est pas faite en régime stationnaire.

Nous avons essayé les vitesses :

- $K \times 0,2$ mm/s,
- $K \times 0,5$ mm/s,
- $K \times 1$ mm/s,
- $K \times 5$ mm/s,
- $K \times 10$ mm/s.

et nous avons obtenu les courbes représentées figure 18.

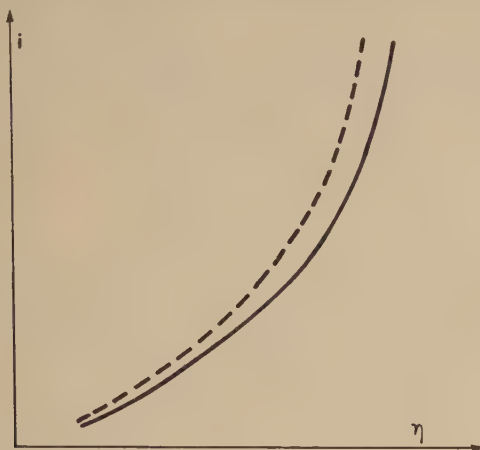


FIG. 18

En trait pointillé : $K \times 10$ mm/s.

En trait plein : les quatre autres vitesses.

Nous avons volontairement limité l'étude de ces courbes en restant au dessous d'une densité de courant de 5 A/m^2 , de façon que la surface ne soit pas perturbée et que l'on puisse recommencer la courbe trois ou quatre fois sur la même surface sans sortir celle-ci de la cuve.

Cependant, nous avons pu aller jusqu'à une densité de courant de 80 A/m^2 pour étudier l'effet de diffusion.

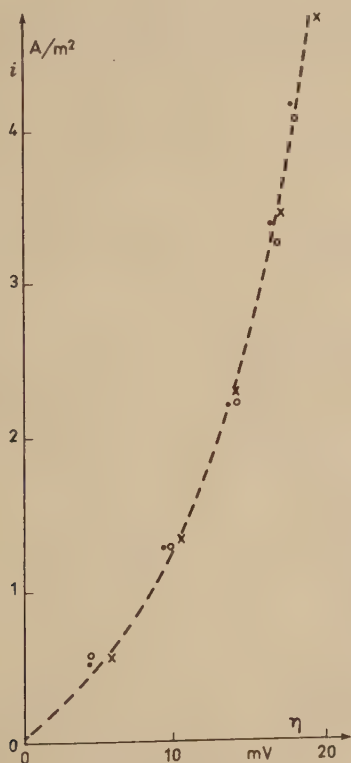


FIG. 19

La surface ainsi préparée est placée dans le support décrit plus haut (fig. 11) et introduite dans la solution soigneusement privée d'oxygène, connectée d'une part au circuit « Electrolyse », et d'autre part au pont électronique pour prendre son potentiel par rapport à l'électrode de comparaison. Le potentiel se stabilise en une ou deux minutes, le support prenant la température du milieu ambiant, et le contact métal-solution trouvant son équilibre au bout de trois minutes d'immersion. Nous mettons en marche en même temps le déroulement du papier du graphispot et du pont électronique, interrupteurs K_2 et K_3 , et en même temps également nous fermons le circuit d'électrolyse, interrupteur K_1 ; en une quarantaine de secondes, l'intensité atteint 25 microampères; nous stoppons alors le courant d'électrolyse et le déroulement du papier. Nous ramenons manuellement les curseurs des potentiomètres à leur position initiale. Nous vérifions que l'électrode revient bien à son potentiel initial.

Nous traçons de la même façon une seconde courbe. Ces trois courbes potentiel-temps, et les courbes correspondantes intensité-temps donnent, en les dépouillant soigneusement, trois courbes surtension-intensité de courant qui sont, en général, parfaitement reproductibles (fig. 19).

III. — ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

A. — Remarques préliminaires

1. — DOMAINE DE SURTENSION ETUDIÉ

Ces recherches sont effectuées dans le domaines des faibles surtensions cathodiques ⁽¹⁾, nous limitant ainsi sur les monocristaux à des densités de courant comprises entre 0 et 5 A/m^2 . Nous avons ainsi la possibilité de refaire deux ou trois fois la courbe sur une même surface, la quantité de zinc déposée étant trop faible pour modifier l'état superficiel. Sur amalgame, la densité de courant est de 10 A/m^2 en fin de courbe, mais nous n'utiliserons dans nos résultats que les débuts de courbes.

2. — LA CORROSION

La corrosion, que ce soit sur le zinc polycristallin constituant la contre-électrode et l'électrode de comparaison ou sur les monocristaux étudiés cathodiquement, n'est pas négligeable dans une solution contenant de l'oxygène dissous; ce phénomène est bien connu. Nous avons donc pris la précaution de dégazer nos solutions avant d'introduire les électrodes. La

(1) Par convention, la surtension, bien que constamment négative, ne sera pas affectée du signe moins.

corrosion est alors négligeable. Néanmoins, précaution supplémentaire, les surfaces de la contre-électrode et de l'électrode de comparaison sont petites.

3. — LA CHUTE OHMIQUE DANS LA CELLULE

Dans notre cas particulier, en mesurant la surtension, on mesure la différence de potentiel entre la cathode et l'électrode de comparaison, c'est-à-dire celle comprise entre le point C du support du monocristal et l'électrode de référence E (fig. 20). Entre C et E, circule tout ou partie du courant d'électrolyse i . Le potentiel mesuré est la somme du potentiel de l'électrode et de $R_0 i$, R_0 étant la résistance entre C et E'. Soit η la surtension de l'électrode.

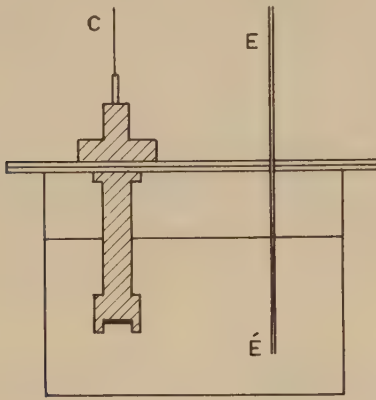


FIG. 20

Dans notre cas, il est difficile de mesurer $R_0 i$. Mais il est certain que, pour une température donnée et une surface donnée, $R_0 i$ est le même, que ce soit sur amalgame à 0,05 %, 0,5 %, 1 %, 4 %, ou sur des monocristaux. La pente initiale de la courbe sur amalgame, que nous appellerons $\left(\frac{d\eta}{di}\right)_0$ expérimental, est :

$$\left(\frac{d\eta}{di}\right)_0 = R_t + R_d + R_0.$$

a) R_t est la résistance de transfert.

b) R_d est la résistance de diffusion :

$$R_d = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K} \right),$$

I_A et I_K étant les valeurs limites de l'intensité du courant d'électrolyse pour l'anode et la cathode quand la surtension augmente. 80 A/m², la plus grande valeur expérimentée, est nettement inférieure à I_K .

Pour les amalgames concentrés, par exemple à 1 %, $\frac{1}{I_A}$ et $\frac{1}{I_K}$ sont négligeables, puisque :

$$\frac{1}{I_A} < \frac{1}{I_K} \ll \frac{1}{80 \text{ A/m}^2}.$$

Donc R_d est négligeable.

c) R_0 est la résistance définie ci-dessus. Donc : $\left(\frac{d\eta}{di}\right)_0$ expérimental = $R_t + R_0$ est donnée, pour l'amalgame à 1 % par les courbes intensité-surtension représentées figure 21. R_t diminue quand la température augmente [76]. Donc :

$$\text{à } 4^\circ\text{C}, R_0 \ll 64 \Omega;$$

$$\text{à } 10^\circ\text{C}, R_0 \ll 50 \Omega;$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C}, R_0 \ll 30 \Omega;$$

$$\text{à } 35^\circ\text{C}, R_0 \ll 17 \Omega.$$

L'intensité maxima sur les monocristaux étant de 25 microampères, la chute ohmique est au maximum :

$$\text{à } 4^\circ\text{C} : \ll 25 \cdot 10^{-6} \times 64 = 1,530 \text{ mV};$$

$$\text{à } 10^\circ\text{C} : \ll 25 \cdot 10^{-6} \times 50 = 1,240 \text{ mV};$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C} : \ll 25 \cdot 10^{-6} \times 30 = 0,750 \text{ mV};$$

$$\text{à } 35^\circ\text{C} : \ll 25 \cdot 10^{-6} \times 17 = 0,425 \text{ mV}.$$

Ces valeurs, comme nous le verrons, sont de l'ordre de nos erreurs d'expériences pour les courbes faites sur monocristaux.

Pour l'étude sur amalgame, la chute ohmique est la même pour les différentes courbes (fig. 21) dans lesquelles on envisage le rôle joué par la concentration de l'amalgame sur les positions des courbes de polarisation, et celles-ci sont significatives.

4. — CORRECTION DE LA DIFFUSION

En traitant de la théorie générale des réactions d'électrodes, nous avons défini la polarisation de concentration; nous avons désigné par $[M^{n+}]$ l'activité des ions au niveau de la surface des électrodes, et par $[M^{n+}]_0$ l'activité des ions au sein de la solution.

Le courant, à la cathode, atteint une valeur limite I_K . Les lois de Fick et de Faraday permettent d'écrire :

$$[M^{n+}] = [M^{n+}]_0 \left(1 - \frac{i}{I_K} \right).$$

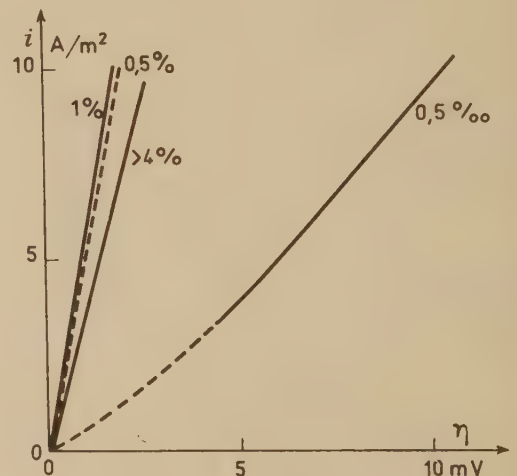


FIG. 21

Les valeurs de I_K dans les cas étudiés ici, en solution de sulfate de zinc 2M, sont très supérieures à 80 A/m², d'après les courbes que nous avons tracées sur monocristaux. Donc :

$$\frac{i}{I_K} \ll \frac{25}{400} = 0,06 \quad \text{ou} \quad \frac{5 \text{ A/m}^2}{80 \text{ A/m}^2};$$

ceci introduit une erreur très inférieure à 6 %, et négligeable.

5. — DÉCHARGE DE L'HYDROGÈNE

Dans une solution de SO₄ Zn 2 M, le potentiel du zinc polycristallin par rapport à l'électrode à calomel saturé est de —1,060 volt, soit de —0,815 volt par rapport à l'électrode à hydrogène.

La surtension de l'hydrogène sur le zinc dans l'acide sulfurique a été souvent étudiée. On trouve, dans la littérature, une valeur de 0,7 volt. Or, la solution est bien légèrement acide (pH = 4), mais nous ne dépassons pas des surtensions de 0,04 volt. Les courbes données plus loin sont donc bien représentatives de l'ion zinc.

6. — REPRODUCTIBILITÉ

Utilisons une surface monocristalline donnée, préparée comme nous l'avons dit plus haut par un polissage mécanique soigné, suivi d'un polissage chimique. Augmentons régulièrement l'intensité du courant d'électrolyse jusqu'au 25 microampères, en enregistrant la surtension. Puis, ramenant l'intensité à zéro, recommençons l'opération une seconde, puis une troisième fois; on trouve trois courbes A, B, C (fig. 22) qui sont confondues. On peut donc conclure

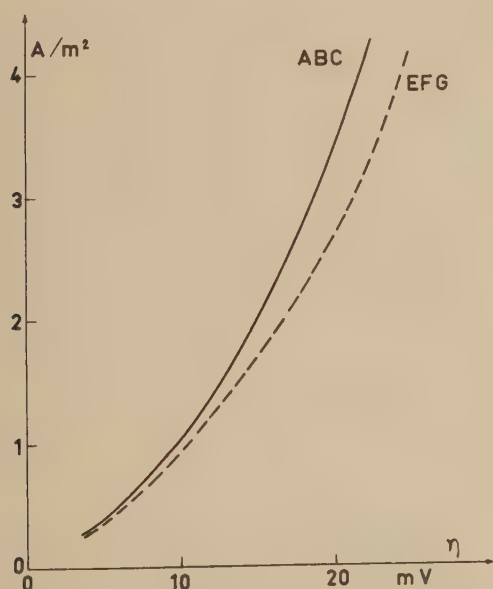


FIG. 22

que la méthode est reproductible. Si, sur la même surface, polie à nouveau de même façon, nous faisons croître trois fois l'intensité du courant d'électrolyse, enregistrant la surtension, en prenant les mêmes précautions, on obtient les trois courbes E, F, G (fig. 22) qui sont confondues, ce qui, encore une fois justifie la méthode employée. Mais les courbes E, F, G, ne sont généralement pas superposables aux courbes A, B, C. Ces écarts observés dans les valeurs expérimentales sont dus aux traitements de la surface. La méthode étant reproductible, c'est la seule cause d'erreurs; nos efforts l'ont réduite au minimum.

En 1948, M. Quintin, P. Sue et M. Bizouard [77] ont signalé que la mesure des courants d'échanges entre une électrode métallique en équilibre avec une solution d'un de ses sels rencontre une grosse difficulté : l'irréproductibilité de la surface. Nous rencontrons ici la même cause d'erreurs. Cependant, en perfectionnant la préparation de la surface, on peut réduire assez les écarts pour que les résultats restent significatifs.

Sur les amalgames à une phase, ces écarts sont beaucoup plus faibles, la préparation de la surface n'intervenant pas; mais nous avons vu qu'entre deux cathodes d'amalgame il peut y avoir une légère différence de surface géométrique si on les prend trop petites.

B. — Etude des amalgames

1. — CATHODE D'AMALGAME DE ZINC A 1 ET 0,5 %

a) Influence de la concentration de l'amalgame de zinc

Les concentrations des amalgames que nous étudierons dans ce travail sont données « en poids »; 1 % veut dire 1 gramme de zinc dans 100 grammes d'amalgame.

Plus l'amalgame est dilué, plus le potentiel d'équilibre devient positif, et plus il est concentré, plus il se rapproche du potentiel du zinc métallique.

Nous avons étudié d'abord un amalgame à 0,5 % de zinc.

En augmentant progressivement l'intensité par le montage décrit plus haut, nous avons tracé des courbes surtension-temps et intensité-temps d'où nous avons tiré la courbe intensité de courant-surtension. La courbe densité de courant-surtension est représentée sur la figure 21.

La courbe de surtension de l'amalgame de zinc 1 % se place toujours légèrement au-dessus de la courbe de l'amalgame à 0,5 % lorsque la densité de courant traversant l'électrode d'amalgame croît régulièrement grâce au système de potentiomètre en cascade décrit plus haut.

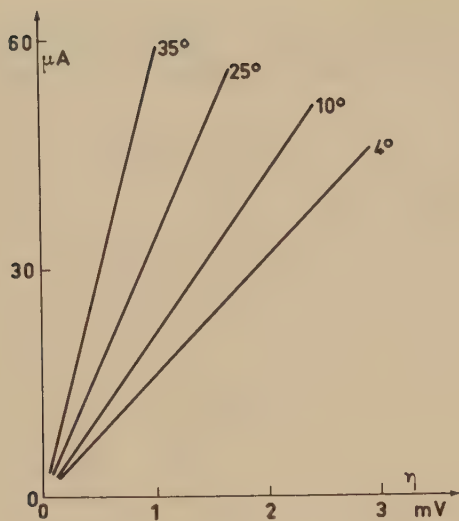


FIG. 23

En tenant compte de la chute ohmique, qui est équivalente sur toutes les courbes pour une température donnée et une solution donnée, la différence entre ces deux courbes est due à la polarisation de transfert. Dans notre cas, la quantité de zinc déchargée est faible devant la quantité de zinc contenue dans l'amalgame; la diffusion dans l'amalgame n'intervient donc pas dans notre mesure.

b) Influence de la température

Les courbes dont nous venons de parler ont été tracées à 25 °C; examinons l'effet de la température sur la position des courbes surtension-courant pour l'amalgame 1 %.

L'amalgame de zinc à 1 % dans les conditions ci-dessus a été étudié à 4, 10, 25 et 35 °C. Les courbes obtenues se redressent au fur et à mesure que la température s'élève (fig. 23).

2. — AMALGAME DE ZINC 0,05 %

Si l'amalgame est nettement plus dilué, 0,05 % par exemple, le potentiel réversible s'éloigne encore du potentiel du zinc polycristallin dans le sens positif (de l'ordre de 35 mV).

Cette grande différence de potentiel entre l'électrode de comparaison et l'amalgame existe aussi entre l'amalgame et la contre-électrode. C'est ce qui explique l'imprécision du début de la courbe.

Si nous faisons croître la densité de courant, la surtension croît, nous avons la courbe représentée figure 21; la diffusion des atomes de zinc dans l'amalgame devient de plus en plus importante ($Zn = 0,1 M$).

3. — PHASE SOLIDE DE L'AMALGAME 4 %

Un amalgame à 4 % est déjà un amalgame à deux phases.

La phase solide a été décantée soigneusement à 40 °C. D'après J. W. Mellor d'une part et F. Ephraïm d'autre part cette phase solide n'est pas un composé défini de zinc et de mercure [78].

Cette phase solide a été introduite dans le support décrit plus haut et le tout placé dans la cuve contenant la solution.

Lorsqu'on augmente la densité de courant, la surtension croît et on a la courbe représentée sur la figure 21. La polarisation est toujours plus grande que celle observée sur l'amalgame à 1 %; or si la polarisation de transfert est plus faible sur l'amalgame à 1 % que sur l'amalgame à 0,5 % elle devrait être encore plus faible dans notre cas [79]. Un autre phénomène intervient donc : c'est la polarisation de cristallisation (§ I.A.1.d).

Il faut remarquer que la surface de cette phase solide est prise égale à la surface de l'amalgame liquide; or, cette surface étant solide, il est question de la surface apparente, la surface réelle étant difficilement mesurable, mais toujours plus grande que la surface apparente. En introduisant la surface réelle on obtiendrait une courbe qui se placerait légèrement en-dessous de celle indiquée sur la figure 21, ce qui ne ferait qu'accentuer le phénomène.

Nous discuterons les résultats obtenus dans ce chapitre « Etude des amalgames » au chapitre E « Discussion des résultats », mais une conclusion s'impose : avec l'apparition d'une structure rigide et organisée l'ion zinc subit un nouveau retard avant de faire réellement partie de la cathode.

C. — Etude des monocristaux

L'étude des courbes courant-surtension sur les monocristaux présente de grosses difficultés; la principale est certes la préparation de la surface qui, comme nous l'avons déjà expliqué, apporte une certaine imprécision dans les résultats. Cependant, étudiant les monocristaux dont les orientations cristallographiques sont représentées sur le triangle stéréographique de la figure 24, nous avons pu établir la loi suivante : pour une densité de courant donnée, la surtension croît lorsque le plan de l'électrode se rapproche de l'hexagone de base (0001) [80].

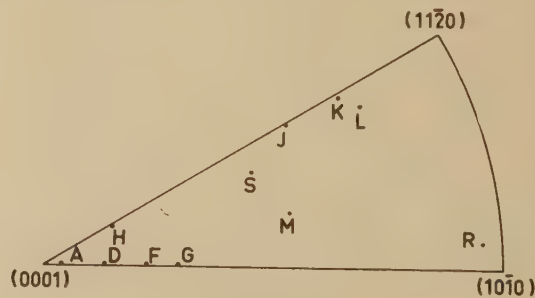


FIG. 24

Rappelons, comme nous l'avons vu plus haut, que la polarisation de diffusion et la chute ohmique sont négligeables pour ces faibles densités de courant.

Nous nous proposons maintenant d'exposer ces résultats méthodiquement.

1. — MÉTHODE PROPOSÉE POUR L'ÉTUDE DES COURBES COURANT-SURTENSION

En regardant les courbes déjà publiées [80], et les courbes faites pour d'autres orientations cristallographiques, on remarque que, compte tenu des erreurs d'expériences, on peut considérer quatre groupes de courbes surtension-densité de courant.

L'importance des erreurs d'expériences ne permet pas de différencier de manière significative les résultats relatifs à toutes les orientations étudiées. Nous avons donc été amenée à diviser l'ensemble des orientations en quatre groupes et à comparer la courbe moyenne de chaque groupe.

Douze monocristaux sont représentés sur le triangle stéréographique de la figure 25; le plan (0001), plan de base de l'hexagone, se trouve au centre de la projection. Nous avons tracé de 10° en 10° les « parallèles » du réseau stéréographique polaire qui sont des cercles concentriques autour du point représentant le plan (0001).

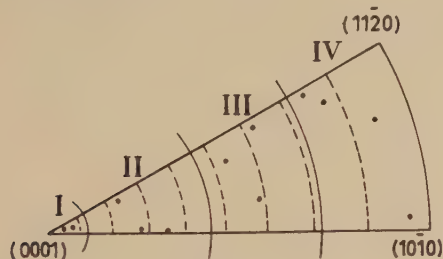


FIG. 25

Deux plans ont des orientations qui se différencient de l'orientation du plan de base de moins de 10° , leur comportement électrochimique est voisin, ce sera le groupe I.

Le groupe II comprend les plans étudiés qui sont repérés entre le parallèle 10° et le parallèle 45° ; deux de ces plans se trouvent coïncider avec les plans d'indices simple (1014) et (1013).

Le groupe III comprend les plans de monocristal de zinc qui sont repérés entre le parallèle 45° et le parallèle 70° ; et enfin le groupe IV comprend quatre monocristaux.

2. — EXAMEN DES COURBES

a) Influence de l'orientation

Examinons les courbes obtenues en solution de

sulfate de zinc deux fois moléculaire, dans les conditions décrites plus haut pour les quatre groupes, ceci à température constante 25°C (fig. 26).

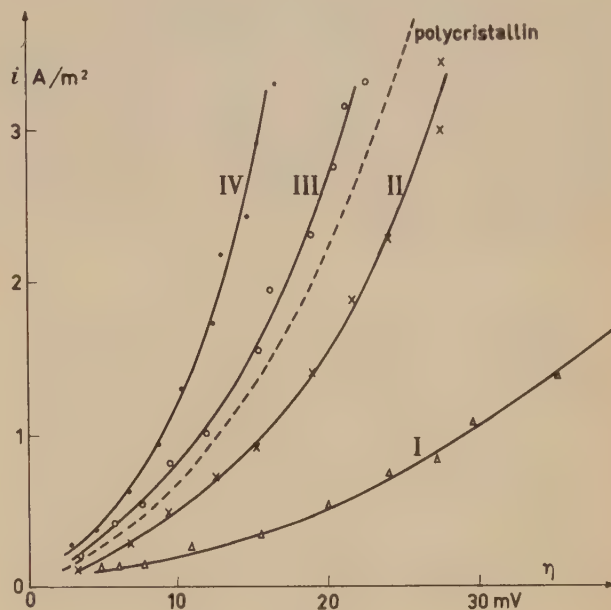


FIG. 26

Lorsque, avec le montage décrit, nous augmentons la densité de courant, la surtension augmente, mais elle croît plus rapidement pour le groupe I que pour le groupe II.

Pour le groupe III, la surtension, pour une température donnée, augmente un peu moins que pour le groupe II, et pour le groupe IV le phénomène sera encore plus accentué.

La courbe I représente la moyenne des courbes tracées pour les monocristaux d'orientations proches de (0001) de moins de 10° . Les courbes II, III et IV sont également la moyenne des courbes obtenues sur les monocristaux des groupes II, III, IV, que nous avons définis dans le paragraphe précédent.

On peut remarquer que ce sont les orientations les plus proches du plan de base qui conduisent aux surtensions les plus élevées, alors que les surfaces proches du plan (1010) et (1120) présentent les surtensions les plus faibles; les courbes II et III se placent dans l'ordre entre ces deux extrêmes.

On peut voir dès maintenant que les quatre groupes se différencient nettement les uns des autres, la surtension apparaissant comme une fonction de l'orientation cristallographique.

Il est intéressant de remarquer que la courbe courant-surtension faite sur du zinc polycristallin, exactement dans les mêmes conditions expérimentales, prend la place d'une courbe qui serait tracée sur une surface correspondant à un plan éloigné de 45° du plan (0001).

b) Influence de la température

Les courbes examinées précédemment ont été faites à 25 °C. Pour voir l'effet de la température, nous avons, par le système de thermostatisation décrit plus haut, fait varier la température de 3 à 35 °C.

Observons, par exemple, le groupe IV ; les résultats expérimentaux sont représentés figure 28. La réaction électrochimique est de plus en plus rapide quand la température s'élève : autrement dit, lorsque la température s'élève, la surtension, pour une intensité donnée, diminue (fig. 27).

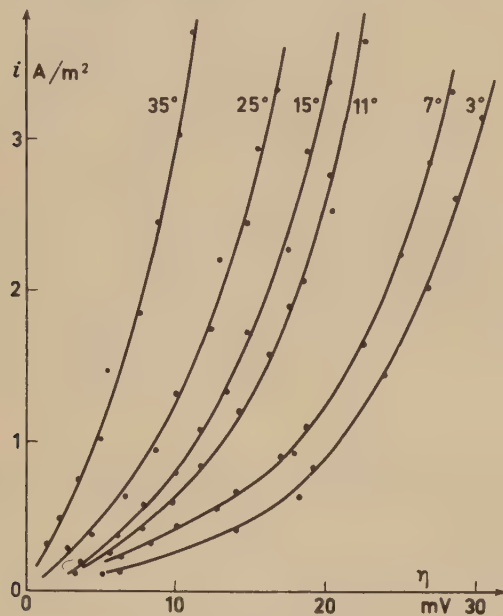


FIG. 28. — Groupe IV.

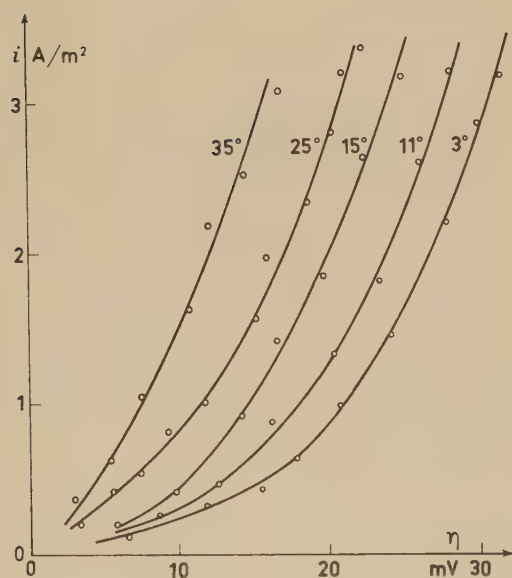


FIG. 29. — Groupe III.

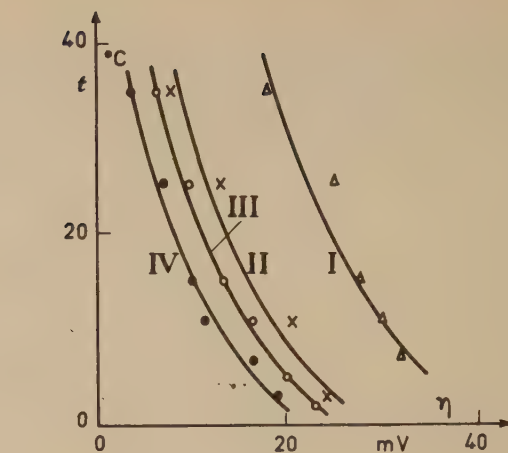


FIG. 27
 $\eta = f(t)$ pour $i = 0,008 \text{ A/m}^2$.

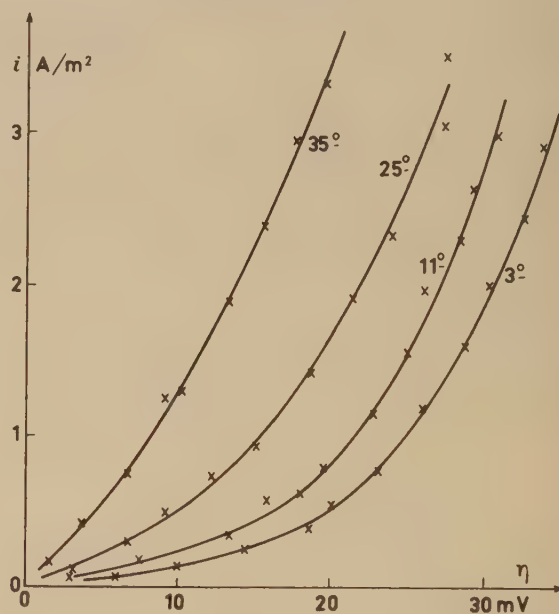


FIG. 30. — Groupe II.

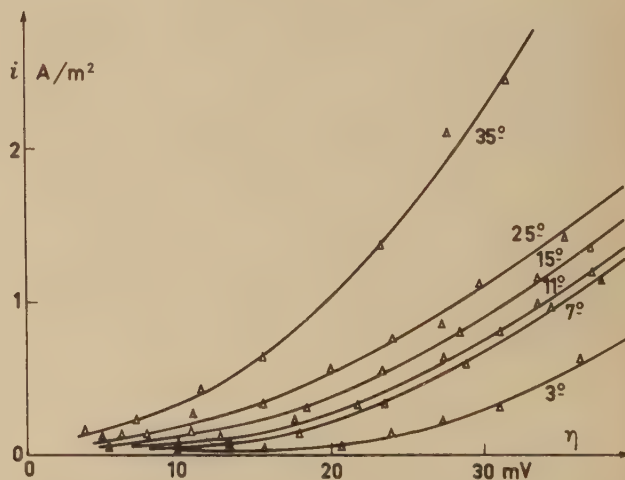


FIG. 31. — Groupe I.

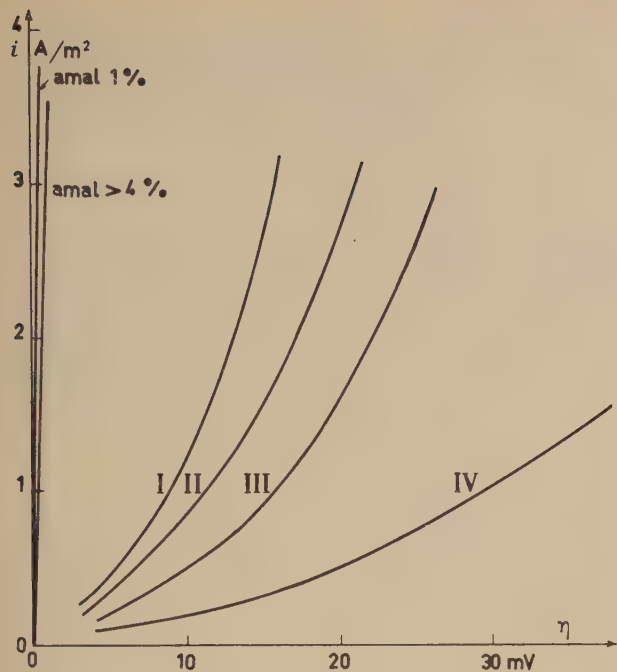


FIG. 32

Pour les groupes III, II, I, nous avons des faisceaux de courbes où le même phénomène est observé (fig. 29, 30 et 31). Pour une orientation donnée, les retards à la décharge sont de plus en plus grands quand la température diminue (fig. 27).

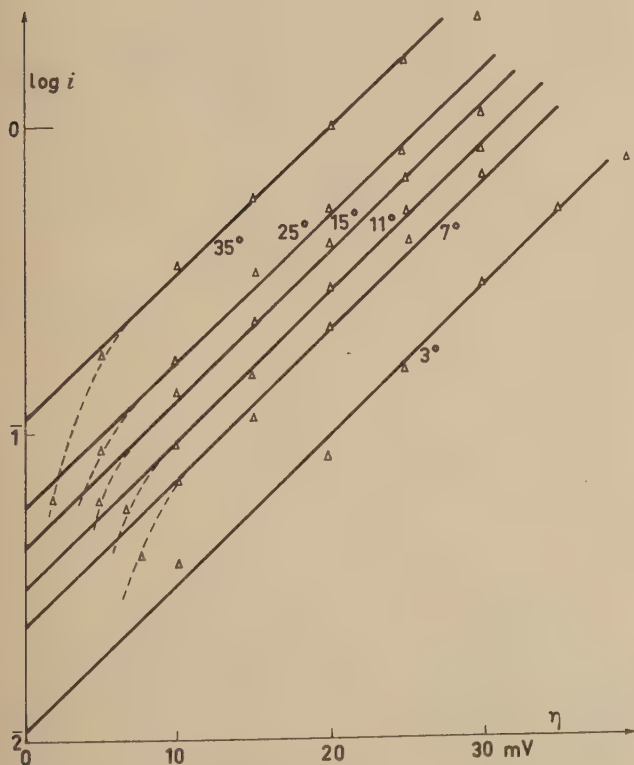


FIG. 33. — Groupe I.

3. — COMPARAISON AVEC LES COURBES FAITES SUR AMALGAMES

A la fin du chapitre précédent, nous constatons que, pour une intensité donnée, la polarisation est plus grande sur un amalgame solide que sur un amalgame liquide. Sur les électrodes solides, la polarisation est encore beaucoup plus grande; ces résultats sont regroupés sur la figure 32.

Sont représentés successivement : l'amalgame à 1 %, la phase solide de l'amalgame deux phases à 4 %, et les quatre groupes de monocristaux.

4. — COURBES SEMI-LOGARITHMIQUES

Il est simple, à partir de ces courbes, de tracer les courbes logarithme de la densité de courant en fonction de la surtension pour les monocristaux. Ces courbes sont représentées pour le groupe I par la figure 33. Les parties rectilignes extrapolées avec soin donnent $\log i_0$ pour $\eta = 0$.

Ces mêmes courbes pour le groupe II se trouvent sur la figure 34; pour le groupe III sur la figure 35; et pour le groupe IV sur la figure 36.

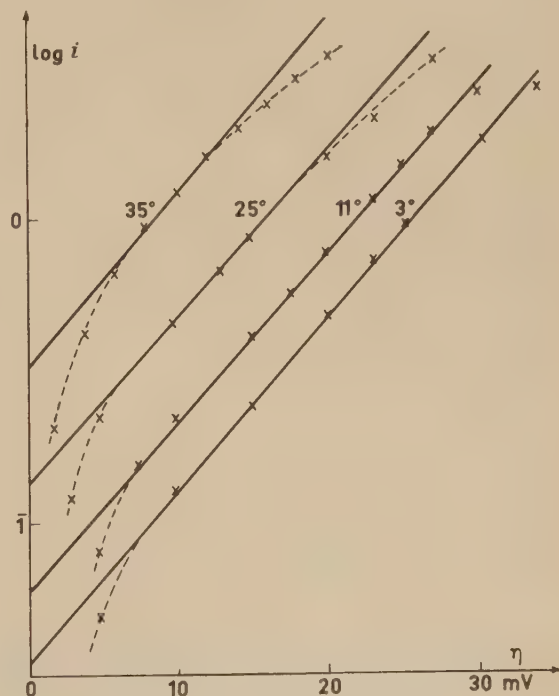


FIG. 34. — Groupe II.

Les parties rectilignes nettement parallèles ont, pour un groupe donné, des pentes sensiblement égales. La partie rectiligne, longue aux basses températures, est, comme on pourrait s'y attendre, plus courte pour les courbes faites à 35 °C.

Nous verrons que, pour les monocristaux, la « po-

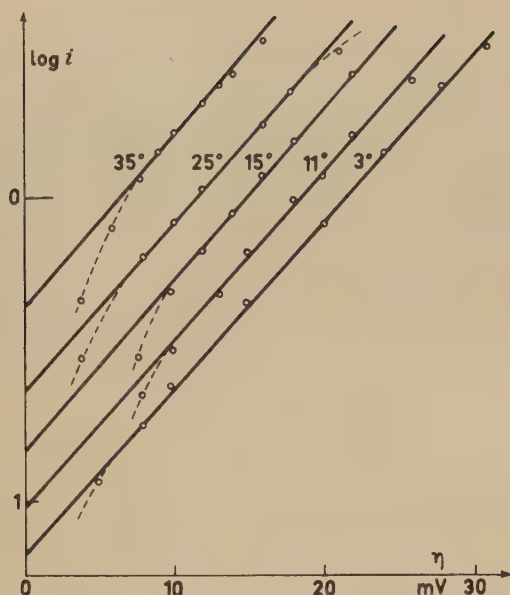


FIG. 35. — Groupe III.

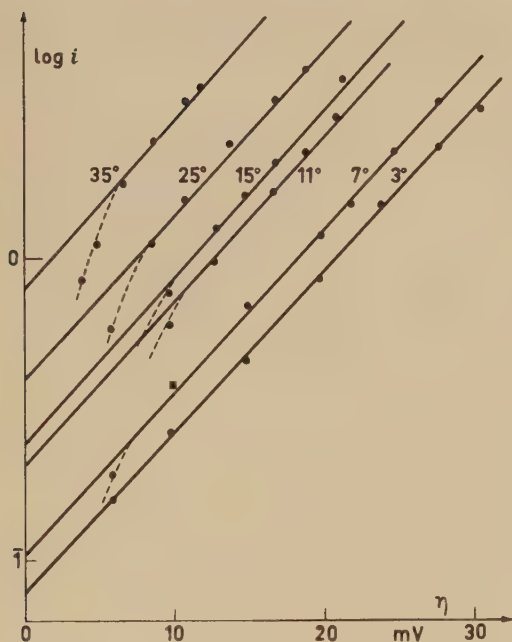


FIG. 36. — Groupe IV.

larisation de transfert» est négligeable devant la « polarisation de cristallisation », et il ne faut pas interpréter la pente des parties rectilignes de ces courbes semi-logarithmiques comme étant un coefficient de transfert, mais comme donnant une constante de cristallisation.

Les résultats obtenus dans ce chapitre « Etude des monocristaux » seront discutés § III.E.2, mais, dès maintenant, nous pouvons noter que la surtension c'est-à-dire le retard à la décharge dépend de l'orientation cristallographique.

D. — Energie d'activation et constantes de vitesses

1. — CALCUL DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION

Comme nous l'avons vu (§ I.A.1), l'énergie nécessaire à la réaction de décharge d'un ion, zinc par exemple, sur une cathode métallique est appelée « énergie d'activation ». Nous l'avons désignée par W . Cette énergie comprend, d'une part l'énergie nécessaire à l'ion zinc pour rompre ses liens avec la solution, d'autre part l'énergie nécessaire à l'ion pour former ses liens avec l'électrode. Cette énergie est, en première approximation, indépendante de la température.

Glasstone, Laidler et Eyring [18] d'une part, R. Audubert [19] d'autre part, ont établi une équation reliant l'intensité du courant imposé à la cathode à l'énergie nécessaire à un ion pour se décharger sur cette cathode.

La vitesse totale de la réaction est : $i = i_c - i_a$.

Mais ici, nous négligeons le processus inverse qui n'intervient plus quand on atteint la portion rectiligne de la courbe semi-logarithmique.

Pour les premiers, en appelant ΔH la chaleur d'activation :

$$i = \varepsilon C_1 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}.$$

- ε = charge d'un électron,
- C_1 = activité de la substance en jeu,
- k = constante de Boltzmann,
- T = température absolue,
- h = constante de Planck,
- ΔS = variation d'entropie,
- R = constante des gaz parfaits,
- ΔH = chaleur d'activation,
- η = surtension,
- α = coefficient de transfert.

La constante de vitesse qu'ils ont appelée B est :

$$B = \varepsilon C_1 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}}.$$

D'où :

$$i = B e^{\frac{\Delta H - \alpha n F \eta}{RT}}.$$

Pour R. Audubert, en négligeant toujours le processus inverse :

$$i = k_c [M^{n+}] \exp. \left(-\frac{W - \alpha n F \eta}{RT} \right)$$

La constante de vitesse est : $B' = k_c [M^{n+}]$.

Les courbes semi-logarithmiques tracées au paragraphe précédent ont des parties rectilignes qui, extrapolées, donnent $\log i_0$ pour une surtension nulle. Pour le groupe de monocristaux que nous avons désigné par I, portons en abscisse $\log i_0$ pour chaque température étudiée, et en ordonnée $\log 1/T$. Nous

obtenons une droite (fig. 33). Ceci veut dire, qu'à la précision des mesures près, la constante B ou B' ne dépend pas de la température, et nous pouvons, pour simplifier, employer l'expression proposée par R. Audubert pour une surtension nulle.

$$\log i_0 = \log k_c [M^{n+}] - \frac{W}{2,3 RT}.$$

Les droites obtenues en portant $\log i_0$ en fonction de $1/T$ ont une pente égale à : $-\frac{W}{2,3 R}$.

Certains auteurs arrivent à une équation identique [2] :

$$\ln k^o_h = \ln \lambda - \frac{W}{RT}.$$

où k^o_h représente la constante de la réaction électrochimique et λ un facteur de fréquence.

Pour ceux-ci, en portant $\ln k^o_h$ en fonction de $1/T$, on a une droite dont la pente est $-\frac{W}{RT}$. Ceci si λ est indépendant de la température.

Les monocristaux du groupe II, dont l'orientation cristallographique est nettement différente de ceux du groupe I, ont un comportement électrochimique, à toutes les températures utilisées dans nos expériences, nettement différent de ceux du groupe I. Ceci est résumé par les courbes I et II de la figure 27. La courbe $\log i_0$ en fonction de $1/T$ est également une droite pour le groupe II.

Les groupes de monocristaux III et IV qui, électrochimiquement, ont des comportements différents l'un de l'autre et différents des groupes I et II, donnent des valeurs de $\log i_0$ pour des températures étudiées qui, portées en fonction de $1/T$, donnent également des droites représentées figure 37.

Sachant que :

$$R = 8,32 \cdot 10^7 \text{ ergs. degré}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \frac{8,32}{4,18} \text{ cal. degré}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

et :

$$W = \frac{d \log i_0}{d 1/T} 2,3 \times 2 \text{ cal. mol}^{-1},$$

nous résumons les résultats dans le tableau I.

TABLEAU I

	$\frac{d \log i_0}{d 1/T}$ $\pm 0,02 \cdot 10^4$	$W = 2,3 R \frac{d \log i_0}{d 1/T}$ $\pm 1\ 000$
I	$-0,23 \cdot 10^4$	10 600 cal. mol ⁻¹
II	$-0,25 \cdot 10^4$	11 500 cal. mol ⁻¹
III	$-0,24 \cdot 10^4$	11 000 cal. mol ⁻¹
IV	$-0,26 \cdot 10^4$	11 600 cal. mol ⁻¹

La pente est sensiblement la même pour ces différentes droites; nous avons donc la même énergie d'activation pour les surfaces d'orientations cristallographiques différentes :

$$W = 11\ 000 \text{ cal. mol}^{-1} \pm 1\ 000.$$

$W = 11\ 000$ calories n'est pas une valeur absolue, mais, une valeur relative, car, en prenant la surtension nulle, $\eta = 0$, nous ne tenons pas compte de la valeur du potentiel réel de l'électrode.

Sur les monocristaux, l'énergie d'activation ainsi mesurée est l'énergie « d'activation de cristallisation », le phénomène « polarisation de cristallisation » étant prépondérant.

Etant donné que W est le même sur les différentes faces des monocristaux de zinc, on peut penser que le mécanisme de la décharge est aussi le même, et que les différentes vitesses observées proviennent donc, non pas d'un processus de décharge différent, mais de la constante de vitesse dont nous allons approfondir la signification.

B. — LES CONSTANTES DE VITESSES

Il est maintenant acquis que la vitesse de la réaction électrochimique comprend, d'une part, un terme

de la forme : $e^{-\frac{W - \alpha n F \eta}{RT}}$ qui, comme nous venons de le montrer, est le même pour les quatre groupes de monocristaux étudiés, et, d'autre part, une constante de vitesse que nous appellerons B.

1. — Signification de la constante de vitesse

a) *Théories anciennes.* — Nous avons vu que, pour Glasstone, Laidler et Eyring [18], la constante de vitesse est égale à :

$$B = \varepsilon C_1 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_1}{R}},$$

où :

$$\frac{kT}{h} = \text{facteur de fréquence,}$$

ε = charge d'un électron,

ΔS_1 = variation de l'entropie d'activation,

R = constante des gaz parfaits,

C_1 = activité d'une substance au niveau de l'électrode.

Ils ont tiré cette relation de la théorie des vitesses absolues de réaction; ils considèrent C_1 et ΔS_1 comme indépendants de la température. B leur semble indépendant de la nature de l'électrode et de l'électrolyte, ceci suggère que C_1 est le même pour toutes les solutions aqueuses et toutes les électrodes; C_1 représenterait les molécules d'eau absorbées sur la surface de l'électrode. B dépend de la température. Cette dernière idée n'est pas conforme aux résultats que nous avons obtenus, puisque :

$$\ln i_0 = \ln B - \frac{W}{RT}$$

est, en portant $\ln i_0$ en fonction de $1/T$, une droite.

Pour Bockriss [81], la constante de vitesse serait de la forme :

$$z F \frac{kT}{h} a_p e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

z = valence,

F = Faraday,

$\frac{kT}{h}$ = facteur de fréquence,

a_p = activité de l'ion au niveau de l'électrode,

ΔS = variation d'entropie,

k = constante caractéristique de la réaction cathodique.

Ces théories ne tiennent pas compte de ce que l'ion, ayant rompu, ou n'ayant pas totalement rompu ses liens avec la solution, peut avoir avec l'électrode des « contacts inefficaces », c'est-à-dire qui n'aboutissent pas à une électrocristallisation complète. En effet, on admet maintenant [8, 15] que l'électrocristallisation n'est complète qu'en certains points privilégiés dits « centres actifs », « position demi-cristal » etc... Examinons maintenant les théories qui tiennent compte de l'hétérogénéité de la surface.

Pour d'autres auteurs [2], l'énergie d'activation W est, comme pour nous, obtenue en portant $\ln k_h^0$ en fonction de $1/T$ (k_h^0 : vitesse de la réaction électrochimique à surtension nulle) :

$$\ln k_h^0 = \ln \lambda - \frac{W}{RT}$$

λ comprend un facteur de fréquence $\frac{kT}{h}$, ρ un facteur d'hétérogénéité, et $e^{\frac{\Delta S}{R}}$; ΔS est l'entropie d'activation.

$$i = n F A C_0 k_h^0 \exp \left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right).$$

M, Bonnemay [82] a explicité la constante de vitesse en supposant l'existence de complexes « électrode-ion sec » et « électrode-ion hydraté », le nombre de complexes « électrode-ion sec » pour lequel l'énergie nécessaire à leur existence est comprise entre E et $E + dE$ est :

$$\Phi(E) dE,$$

$\Phi(E)$ étant la fonction de répartition des complexes considérés.

Le nombre de complexes « électrode-ion solvate » qui nécessite une énergie comprise entre E' et $E' + dE'$ est :

$$\varphi(E') dE',$$

où $\varphi(E')$ est la fonction de répartition.

La constante de vitesse dépend alors de ces fonctions de répartition, c'est-à-dire de la structure de l'électrode.

b) *Théories modernes.* — Ces dernières années, la notion de « polarisation de cristallisation » a été précisée, de nombreuses expériences ont prouvé que c'est un mécanisme en trois temps qui a lieu.

W. Lorenz [83] a publié très récemment un article où il décompose le mécanisme de l'électrolyse en trois parties.

1°) Diffusion dans la solution de Me^{z+} (Me^{z+} = ions métalliques en solution). Nous avons vu que cette partie est négligeable dans nos expériences.

2°) $Me^{z+} + z e \rightleftharpoons Me_{ad}$. (Me_{ad} = concentration des atomes adsorbés à la surface de l'électrode). Nous avons vu qu'on ne sait pas la nature des liens qui unissent ces atomes adsorbés à l'électrode, et que certains auteurs pensent qu'ils n'ont pas totalement rompu leurs liens avec la solution.

i^b , vitesse de cette réaction, dépendra de Γ , densité des atomes adsorbés à la surface et de c (c = concentration des ions Me^{z+}).

3°) $Me_{ad} \rightleftharpoons Me$.

i^c , vitesse de cette réaction, ne dépend que de Γ en première approximation (si le potentiel chimique des atomes adsorbés reste constant au point de croissance).

Pour les deux derniers stades de la réaction, les vitesses sont :

$$i^b = \left(\frac{\partial i^b}{\partial V} \right)_0 P + \left(\frac{\partial i^b}{\partial c} \right)_0 \Delta c + \left(\frac{\partial i^b}{\partial \Gamma} \right) \Delta \Gamma,$$

avec : $P = V - V_0$;

$$i^c = \left(\frac{\partial i^c}{\partial \Gamma} \right) \Delta \Gamma.$$

i = densité de courant électrique à la limite de phase,

V = potentiel de l'électrode,

V_0 = potentiel de l'électrode à l'équilibre,

Γ = densité à la surface des atomes adsorbés,

Γ_0 = densité à la surface des atomes adsorbés au potentiel d'équilibre :

$$\Gamma_0 = \frac{i_0}{z \Gamma k_0}, \quad \Delta \Gamma = \Gamma - \Gamma_0 :$$

k_0 = probabilité d'ionisation des atomes adsorbés,

i_0 = courant d'échange à l'équilibre.

La vitesse totale de la réaction est :

$$i = i^b + i^c$$

dans notre cas.

D'autre part, Lorenz admet dans la structure fine de la surface cristalline des « inhomogénéités ». Il y a donc une densité de courant au point de croissance $i(x=0)$ et une densité de courant aux autres points $i(x)$ dont on peut prendre la valeur maximum $i(x=x_0)$, x coordonnée spatiale de diffusion des atomes adsorbés, $2x_0$ = distance entre deux lignes de croissance, x_d = parcours moyen de diffusion des atomes à la surface.

i observé sur la totalité de la surface de l'électrode

est une moyenne, et dépend donc, pour un potentiel donné, de i_0 , de Γ et Γ_0 , donc de C_0 et de k_0 .

Lorsque « $\frac{x_a}{x_0}$ qui caractérise l'inhibition de la diffusion à la surface des atomes adsorbés » est $\ll 1$, l'inhibition est grande, et $\frac{x_a}{x_0} = \frac{i_0^b}{i_0^s}$.

Ceci est le cas du zinc pour lequel $\frac{x_a}{x_0}$ est compris entre 0,05 et 0,1.

$$k_0 = 2.10^5 \text{ à } 3.10^3 \text{ S}^{-1},$$

$$\Gamma_0 = 2.10^{-11} \text{ à } 10^{-10} \text{ mol. cm}^{-2}.$$

Ceci correspond à un coefficient de recouvrement $\theta \sim 10^{-2}$ du plan réticulaire de plus grande densité.

Pour un potentiel ou une surtension donnée, i , donc la constante de vitesse, varie proportionnellement à la concentration des atomes adsorbés et inversement à leur probabilité d'ionisation, facteurs qui sont directement liés au nombre de points où l'atome adsorbé peut s'intégrer au métal, c'est-à-dire aux positions privilégiées appelées « position demi-cristal », « centre actif » ou « lignes de croissance » ; i varie aussi comme $\frac{x_a}{x_0}$, c'est-à-dire proportionnellement au parcours moyen des atomes adsorbés, et inversement proportionnellement à la moitié de la distance séparant les deux « lignes de croissance ».

En 1959 également, Bockriss [84] a vérifié, pour le dépôt électrolytique de l'argent, l'existence d'une réaction en trois temps.

Pour lui, ce ne sont pas, comme pour Lorenz et les chercheurs qui ont travaillé en phase vapeur, des atomes qui sont adsorbés à la surface, mais des ions.

La constante de vitesse dépendrait de v et de $C_\eta(t)/C_0$.

C_0 = concentration des ions adsorbés à l'équilibre,
 $C_\eta(t)$ = concentration des ions adsorbés au temps t et à la surtension η ,

v = flux moyen de diffusion à la surface pour rencontrer un centre actif.

La constante dépendrait aussi de :

$$\frac{1 - \theta_\eta}{1 - \theta_0}.$$

θ_η = taux de recouvrement pour la surtension η ,
 θ_0 = taux de recouvrement à l'équilibre.

La théorie moderne de l'électrocristallisation permet à ces deux derniers auteurs de faire jouer un rôle direct ou indirect à la structure de l'électrode, dans la constante de vitesse.

C'est donc la structure de l'électrode elle-même qui est responsable des différentes vitesses de réaction électrochimique observées pour les quatre groupes de monocristaux et de leurs constantes de vitesses différentes que nous appellerons B_I , B_{II} , B_{III} et B_{IV} .

2. — Calcul des constantes de vitesses

Pour une valeur de $\ln i_0$ que nous reportons dans l'équation :

$$\log i_0 = \log B - \frac{W}{2,3 RT},$$

nous pouvons, à l'aide des droites tracées figure 37, en déduire B.

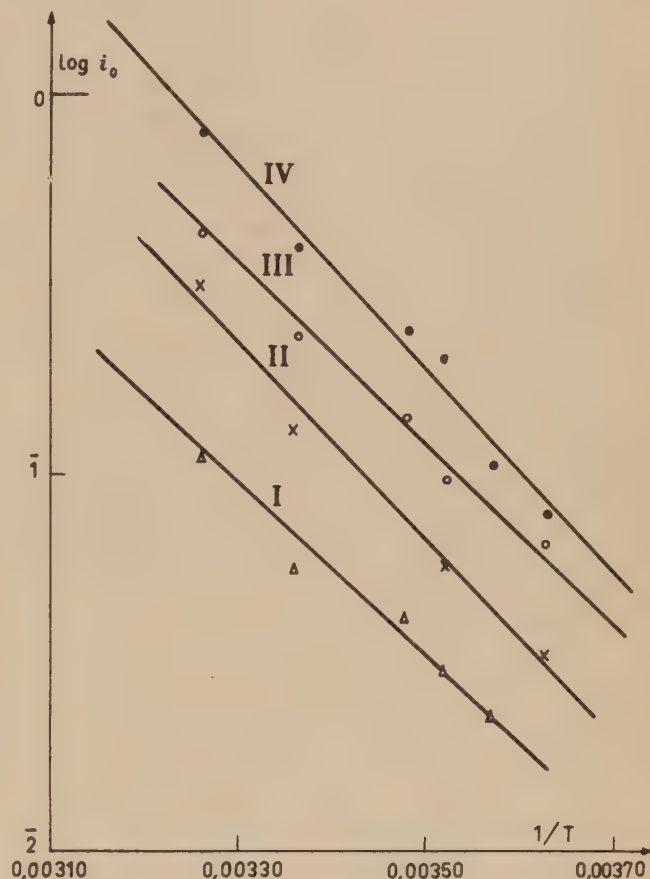


FIG. 37

B est calculé de la manière suivante :

Pour le groupe I :

$\log B_I = 7,22$; $B_I = 1,66. 10^7$ équivalents par litre et par seconde.

Pour le groupe II :

$\log B_{II} = 7,62$; $B_{II} = 4,17. 10^7$ équivalents par litre et par seconde

Pour le groupe III :

$\log B_{III} = 7,82$; $B_{III} = 6,61. 10^7$ équivalents par litre et par seconde

Pour le groupe IV :

$\log B_{IV} = 8,12$; $B_{IV} = 13,2. 10^7$ équivalents par litre et par seconde

Nous avons vu que, si la barrière de potentiel que franchissent les ions sur les différentes faces d'un monocristal de zinc est la même, l'ion devenu atome adsorbé subira un certain retard avant de s'intégrer définitivement au réseau, retard différent pour chaque groupe, dépendant de la structure cristallographique et des imperfections de la surface.

E. — Discussion des résultats

1. — LES AMALGAMES

Etudiant le rôle de la concentration de l'amalgame sur la position de la courbe densité de courant-surtension (fig. 21), nous avons remarqué que, la concentration de l'amalgame augmentant, la courbe se redresse. Cependant, le phénomène contraire se produit pour la phase solide de l'amalgame de concentration à 4 %.

Une petite intensité passant pendant un temps très court, la composition de la solution et de l'amalgame ne varie pas au cours d'une expérience.

La valeur absolue de la polarisation de transfert diminue quand la concentration de l'amalgame augmente. La surtension devrait donc être plus faible sur l'amalgame de concentration supérieure à 4 % que sur l'amalgame à 1 % ; il y a donc là apparition d'un phénomène supplémentaire qui serait la polarisation de cristallisation.

Si nous reprenons l'idée bien connue dont nous avons parlé plus haut : sur une électrode liquide, l'ion se décharge en un point quelconque et s'intègre sur place à l'électrode ; sur une électrode solide, l'ion se décharge en un point quelconque également, et doit diffuser (fig. 1) jusqu'à un point appelé « centre actif » par les uns [8], « position demi-cristal » [17] par les autres, et là, s'intégrer à l'électrode s'adaptant à la structure de ce point privilégié. Que ce soit la diffusion à la surface qui soit lente devant l'intégration ou le contraire, peu importe ici, nous voyons seulement qu'une partie de la polarisation est due à la cristallisation, sur un amalgame solide.

Avec l'apparition d'un début de structure rigide et organisée, l'ion zinc subit un nouveau retard avant de faire partie réellement de la cathode.

On comprend que sur des électrodes solides polycristallines, la surtension soit encore plus grande pour une densité de courant donnée, mais qu'advient-il si ces surfaces solides ont des structures différentes, comme c'est le cas pour les monocristaux ?

2. — LES MONOCRISTAUX

Pour les surfaces monocristallines, nous avons observé, pour une densité de courant donnée, une surtension croissante au fur et à mesure que l'on s'approche du plan de base (0001) :

$$\eta_I > \eta_{II} > \eta_{III} > \eta_{IV}.$$

Sur les monocristaux, nous observons un phénomène global qui comprend la polarisation de transfert, la polarisation de diffusion, et la polarisation de cristallisation. Sur les amalgames liquides, le phénomène ne comprend que la polarisation de transfert et la polarisation de concentration. Sur les amalgames solides, la polarisation de cristallisation apparaît. η_I est donc, aux erreurs d'expériences près, la mesure de la polarisation de cristallisation.

Nous pourrions répéter ce raisonnement pour les groupes II, III, et IV.

Nous avons, au début de ce travail, défini ce qu'à l'heure actuelle on entend par polarisation de cristallisation et le mécanisme de l'électro-cristallisation.

Si la valeur de la polarisation de cristallisation est différente pour les quatre groupes, c'est donc que les surfaces des monocristaux de ces quatre groupes présentent des différences structurales qui justifient ces différents retards à la cristallisation.

Mais qu'est-ce qu'une surface métallique solide ? Nous devons d'abord approfondir cette question pour tenter de comprendre les différences de surtension de cristallisation observées.

Que le métal soit considéré comme un ensemble rigide d'ions positifs dans un gaz électronique ou comme une « gelée » positive et des électrons plus ou moins liés à telle ou telle charge de cette gelée, peu importe ici, car nous nous attachons à un problème qui est uniquement un problème de surface.

R. Gomer, préfaçant en 1953 un livre intitulé : « Structure et propriétés des surfaces solides » conclut : « L'inconnu en Physique et Chimie des surfaces dépasse ce qui est connu » [85].

Qu'est-ce qu'une surface métallique solide ? P. P. Ewald [86] écrit : « Est-il suffisant de considérer des surfaces vraiment planes, comme obtenues en retirant la moitié d'un cristal parfait selon un plan de son réseau ? Les atomes de la surface resteront-ils dans leur position, se déformeront-ils ? Ou deviendront-ils mobiles et erreront-ils à la surface pour s'établir dans des positions irrégulières ? Quelle est la structure des plans les moins denses si l'on coupe le cristal suivant ceux-ci ? Pour quelques propriétés comme la croissance ou l'action catalytique, les dislocations et les autres imperfections de la surface semblent essentielles. Pouvons-nous alors espérer réussir avec le schéma d'une surface plane et régulière ? ».

Nous ne pouvons pas répondre à toutes ces questions, mais quelques simplifications nous permettront d'aborder le problème.

a) Surface monocristalline idéale

Si nous envisageons le cas d'un cristal idéal, c'est-à-dire sans imperfections, le plan de base (0001) est compact : il est composé d'atomes représentés par des sphères de rayon 1,32 Å tangentes les unes aux autres dans ce plan. Un atome *a*, dans le plan (0001), est

tangent à six autres, également dans le plan (0001). Sa coordination est 12, il est équidistant de trois atomes dans le plan supérieur, et de trois atomes dans le plan inférieur si nous sommes dans un système hexagonal compact vrai (c'est-à-dire de rapport $c/a = 1,633$).

Mais le zinc n'est pas un métal hexagonal compact vrai, mais un métal hexagonal compact de rapport $c/a = 1,86$. C'est-à-dire que l'atome a — que nous considérons — a dans les plans, autres que le plan (0001), des liaisons qui ne correspondent pas au rayon atomique de 1,32 Å, mais à un rayon atomique de 1,47 Å. Certains auteurs considèrent que les liaisons dans le plan (0001) sont des liaisons purement métalliques, alors que les autres liaisons légèrement étirées seraient homopolaires. Ceci est contesté. Nous ne trancherons pas cette question, car, dans la littérature, liaisons homopolaires et métalliques sont quelquefois confondues.

Considérons la maille élémentaire du zinc (fig. 38) : c'est un prisme droit à base losange (prisme orthorhombique d'angle $\gamma = 120^\circ$) dont chaque sommet et le point de coordonnées numériques $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$ sont occupés par des atomes.

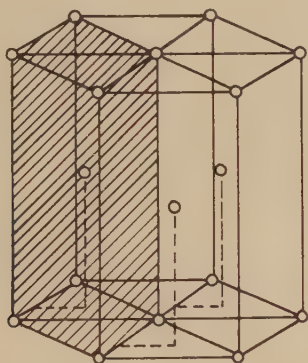


FIG. 38

La maille élémentaire d'un réseau hexagonal compact contient deux atomes.

La surface du losange de base de la maille élémentaire est : $S = A^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$ si A est le côté du losange de base de la maille élémentaire (fig. 39).

Appelons densité le nombre d'atomes par surface S :

σ_{0001} désignant la densité dans le plan (0001) ; le nombre d'atomes est 1, d'où $\sigma_{0001} = 1$.

Quelle sera la densité sur le plan (10 $\bar{1}$ 0) ? Le nombre d'atomes par surface $S_{10\bar{1}0}$ de la maille élémentaire est,

soit en position a : $\frac{4}{4} = 1$,

soit en position b : 1 ;

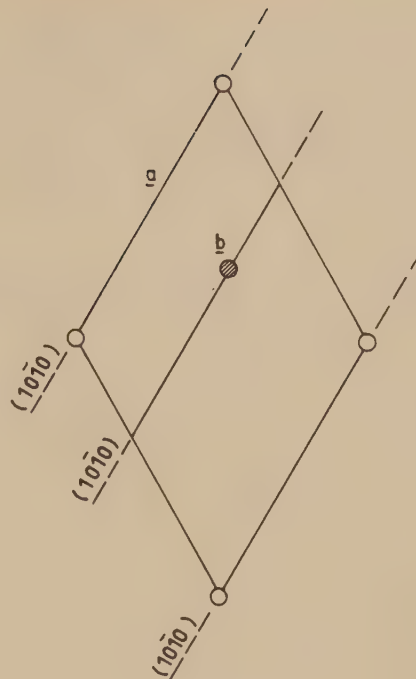


FIG. 39

donc, $\sigma_{10\bar{1}0}$ désignant la densité superficielle sur le plan (10 $\bar{1}$ 0) est :

$$\sigma_{10\bar{1}0} = \frac{S_{(0001)}}{S_{(10\bar{1}0)}}.$$

$$S_{0001} = A^2 \frac{\sqrt{3}}{2} ;$$

$$S_{10\bar{1}0} = AC = A^2 \frac{C}{A} ;$$

$$\sigma_{10\bar{1}0} = \frac{\sqrt{3} A}{2 C} = \frac{\sqrt{3}}{2 \times 1,86} = 0,46.$$

Ce calcul serait possible pour d'autres plans d'indices simples.

Mais on peut considérer que la maille élémentaire du zinc ne peut être coupée, chaque surface réelle d'un monocristal de zinc ne serait alors qu'une combinaison en diverses proportions des plans (0001) et (10 $\bar{1}$ 0). Cette simplification serait hardie, la densité réticulaire décroîtrait quand on s'éloigne du plan (0001).

Le plan (10 $\bar{1}$ 0) se trouve à 90° du plan (0001). En moyenne, le groupe I est à 5° du plan (0001) ; le groupe II à 27° du plan (0001) ; le groupe III à 57° du plan (0001) ; le groupe IV à 10° du plan (10 $\bar{1}$ 0).

Portons en abscisse le nombre de degrés, et en ordonnée le logarithme des constantes de vitesses calculées (fig. 40). Le logarithme de la constante de vitesse croît quand on s'éloigne du plan (0001). Nous venons de voir que la densité réticulaire décroît quand on s'éloigne du plan (0001).

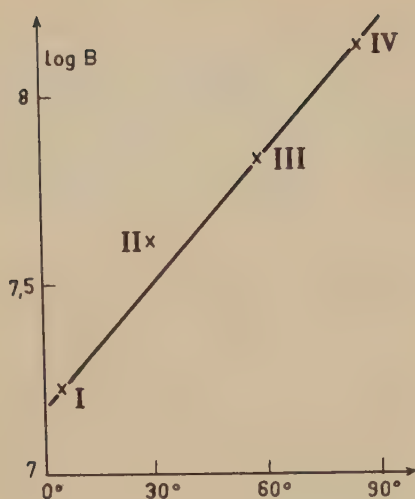


FIG. 40

Tout en continuant à considérer que nous sommes en présence d'un cristal parfait, nous pouvons observer que chaque atome du plan (0001) à la surface a trois liaisons coupées; un atome dans le plan (10 $\bar{1}$ 0) au niveau *a* a quatre liaisons coupées, mais les atomes du niveau *b*, qui ne sont pas intervenus dans le calcul mathématique de σ au niveau *a*, ont chacun deux liaisons coupées (fig. 39).

Nous saisissons là une des faiblesses du calcul de la densité atomique superficielle. Il est difficile mathématiquement de faire jouer un rôle aux atomes du niveau *b* dans le calcul de σ au niveau *a*.

De plus, nous venons d'introduire la notion de liaisons coupées qui montre qu'un atome donné peut jouer un rôle différent suivant le plan où il est intégré.

Certains auteurs, pour le germanium par exemple, qui n'est pas vraiment un métal, tiennent compte du nombre de liaisons coupées [87], mais le germanium a la structure du diamant et les choses se trouvent facilitées.

D'autre part, ne peut-on pas considérer que ces liaisons libres à la surface se combinent entre elles ? Ne créeraient-elles pas des espacements anormaux à la surface ? Ce cas a été envisagé par A. V. Shaler lors d'une conférence en 1952 [88]: « A la surface d'un cristal, un atome a moins de voisins qu'à l'intérieur du métal. Donc le même nombre de liaisons est réparti parmi moins de positions, produisant à la surface une tension ».

Finalement (à l'échelle atomique) la surface ne reste pas plane (pour diminuer la tension de la surface); le ou les plans d'atomes en dessous de la surface sont alors probablement distordus par contre-coup.

b) Surface monocristalline réelle

Nous avons jusqu'à maintenant raisonné comme si nous avions un cristal parfait; or nous sommes tou-

jours dans le cas d'un cristal imparfait. Le calcul de l'énergie nécessaire à un ion métallique pour s'intégrer à un plan qui serait parfait a déjà été fait, cette énergie est très considérable. C'est aux imperfections du réseau que s'intègre l'ion, imperfections qui peuvent être des dislocations du métal ou une maille incomplète du cristal.

C'est ce que les uns ont appelé « position demi-cristal », les autres « centres actifs », « lignes de croissance » [89].

Dans la constante de vitesse de l'équation représentant la vitesse de réaction électrochimique, nous avons vu que les uns font intervenir les fonctions de répartition des complexes « électrode-ions secs », « électrode-ions hydratés » $\Phi(E)$ et $\varphi(E')$, d'autres la concentration des atomes adsorbés Γ , x_a et $2x_0$, le parcours moyen des atomes adsorbés et la distance séparant deux lignes de croissance.

Ce sont là deux méthodes qui font intervenir dans la constante de vitesse de la réaction électrochimique les imperfections de la surface du cristal.

La vitesse de la réaction électrochimique dépend donc de la structure de la surface regardée non seulement du point de vue d'un cristal idéal, mais aussi d'un cristal réel.

c) Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes physiques

Parmi les recherches entreprises sur les monocristaux de zinc, de très nombreuses signalent une anisotropie des propriétés physiques.

La résistivité électrique qui ne varie pas avec l'orientation des cristaux cubiques est anisotrope pour les métaux hexagonaux et dépend de l'angle φ entre la direction de mesure et l'axe principal du cristal [90] suivant la relation :

$$\rho = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \cos^2 \varphi,$$

$\rho_{\perp}$ et $\rho_{\parallel}$ étant les résistivités, perpendiculairement et parallèlement à l'axe sénéaire.

Pour d'autres propriétés physiques telles que : résistance à la transmission de chaleur, coefficient de dilatation thermique, force thermoélectrique et susceptibilité magnétique, on observe une grande anisotropie [91, 92].

Quelques valeurs sont données dans le tableau II.

Les propriétés que nous venons de citer font appel à la masse même du métal, alors que toute notre étude est basée sur un phénomène qui ne fait appel qu'à la surface même du métal.

A-t-on constaté cette même anisotropie pour d'autres propriétés de la surface ?

Certains auteurs comparent le comportement d'une face : le plan (0001) et du zinc polycristallin, pour l'oxydation [93] et l'effet photoélectrique [94] trouvant de notables différences.

TABLEAU II

	//	⊥
Résistance électrique spécifique. 10^{-6} mm	6,06	5,83
Coefficient de dilatation thermique. $\times 10^{-6}$	63,9	14,10
Force thermoélectrique $\times 10^{-6}$ V/°C	1,32	— 0,50
Travail d'extraction	3,09 volts	3,28 volts
B équivalent/litre/sec.	$1,66 \cdot 10^7$	$13,2 \cdot 10^7$

A. Nitzsche [95] a mesuré le travail d'extraction des électrons, il trouve pour le plan (0001) 3,28 volts $\pm 0,01$, et pour le plan (10 $\bar{1}$ 0) 3,09 volts $\pm 0,01$; il y a là une réelle anisotropie. On constate que la réaction électrochimique est la plus rapide sur la face (10 $\bar{1}$ 0) où le travail d'extraction est le plus faible.

Mais les phénomènes tels que l'effet photoélectrique et le travail d'extraction ne sont dus qu'à des pertes ou des gains d'électrons, alors que la décharge d'ions zinc sur une électrode de zinc est un phénomène qui met en jeu des atomes et des électrons. Cette décharge se rapprocherait plus certainement de la cristallisation en phase vapeur, ou de la dissolution anodique.

La dissolution d'un monocristal de zinc [88] est plus rapide pour le plan (10 $\bar{1}$ 0) que pour le plan (0001). Akmetov et Vozdvizhenskii [41] traçant les courbes de polarisation anodique des plans (0001) et (10 $\bar{1}$ 0) en solution de potasse à 25 %, observent une vitesse de réaction électrochimique nettement plus grande pour le plan (10 $\bar{1}$ 0) que pour le plan (0001), résultat que nous avons observé pour le phénomène cathodique.

CONCLUSION

Les expériences faites sur des cathodes d'amalgames de zinc de différentes concentrations n'ont été faites qu'à titre comparatif pour mieux comprendre

l'étude de la cinétique électrochimique sur cathode monocristalline de zinc.

Nous avons constaté que, alors que la « polarisation de transfert » décroît quand la concentration de l'amalgame augmente, la « polarisation de cristallisation » apparaît avec une structure rigide dans l'électrode pour les fortes concentrations d'amalgames.

Pour les électrodes métalliques la « polarisation de cristallisation » est le phénomène prépondérant et la « polarisation de cristallisation » varie avec l'orientation cristallographique.

Sur des monocristaux de zinc plans, de différentes orientations cristallographiques on a calculé l'énergie d'activation de décharge de l'ion zinc, qui est identique sur chacun des plans étudiés; le processus de décharge est le même sur les différentes faces.

Ce qui varie avec l'orientation cristallographique, c'est la vitesse de la réaction d'électrode. Nous avons pu calculer les différentes constantes de vitesses pour différentes orientations. Le logarithme de la constante de vitesse croît linéairement quand on s'éloigne du plan (0001).

Les théories modernes de l'électrocristallisation et les travaux expérimentaux qui l'étaient, permettent de penser que l'ion s'intègre en des « points privilégiés » du réseau. Le nombre de ces points varie suivant les faces. Mais il est difficile de préciser le nombre et la nature de ces points privilégiés; ce serait plutôt des anomalies du réseau.

Les propriétés électrochimiques de la surface ne sont pas homogènes, les différents points de la surface ne sont pas électrochimiquement équivalents.

Le nombre de ces points privilégiés à la surface de l'électrode varierait suivant l'orientation cristallographique de cette surface.

Ainsi, pour une densité de courant donnée, « l'ion adsorbé » diffusera plus ou moins longtemps avant de s'intégrer au réseau, suivant l'orientation cristallographique de la surface. On comprend donc le rôle joué par l'orientation cristallographique sur la polarisation.

De nouveaux progrès dans la connaissance de la structure de la surface, à l'échelle atomique bien entendu, permettraient une interprétation rigoureuse de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.I.T.C.E. — Comptes rendus de la 8^e réunion, Madrid, 1956, Butterworths, Scien. Publ., Londres, 1958, p. 27.
- [2] DELAHAY P. — New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publ. Inc., New-York, 1954.
- [3] GRAHAME D. C. — *Ann. Rev. Phys. Chem. U.S.A.*, 1955, **6**, 337.
- [4] AGAR J. N. et RANGLES J. E. B. — *Ann. Report Progr. Chem. G. B.*, 1954, **51**, 103.
- [5] BREYER B. — *Rev. pure and applied Chem.*, 1956, **6**, 249.

- [6] DELAHAY P. — *Ann. Rev. Phys. Chem. U.S.A.*, 1957, **8**, 229.
- [7] VETTER K. J. — *Z. Phys. Chem.*, 1950, **194**, 284.
- [8] GERISHER H. — *Ann. Chem.*, 1959, **31**, 33.
- [9] FRUMKIN A. N. — *Z. Physik. Chem.*, 1933, **A 164**, 121.
- [10] AUDUBERT R. — *J. Phys. et Radium*, 1942, **3**, 8^e série, 81.
- [11] BUTTLER J. A. V. — *Trans. Faraday Soc.*, 1924, **19**, 734.
- [12] ERDEY, GRUZ T. et VOLMER M. — *Z. Physik. Chem.*, 1930, **A 150**, 203.
- [13] FOWLER R. H. — *Trans. Faraday Soc.*, 1932, **28**, 368.
- [14] STROMBERG A. G. — *Zhurn. Fiz., Khim., S.S.S.R.*, 1955, **29**, 409.
- [15] LORENZ W. — *Z. Naturforschung*, 1954, **9a**, 716-24.
- [16] FISHER H. et SROKA R. — *Z. Electrochem.*, 1956, **60**, 109.
- [17] BONNEMAY M., *C. R. Acad. Sci.*, 1946, **223**, 76.
- [18] GLASSTONE S., LAIDLER K. J. et EYRING H. — The theory of rate processes, 1941, 584.
- [19] AUDUBERT R. — *J. Chim. Phys.*, 1924, **21**, 351.
- [20] PIONTELLI R. — *Chem. and Industry*, 1957, 1304-9.
- [21] NEWBERY E. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 119**, 680.
- [22] LLOYD W. V. — *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 525-529.
- [23] SHUT W. J. et STIRRUP V. J. — *Trans. Faraday Soc.*, **26**, 635-42.
- [24] FERGUSON A. D. et CHEN G. M. — *J. Phys. Chem.*, **36**, 1156-65.
- [25] FERGUSON A. D. et CHEN G. M. — *J. Phys. Chem.*, **36**, 1166-77.
- [26] MULLER F. — *Z. Elektrochem.*, **43**, 813-21.
- [27] CUPR V. — *Korrosion u. Metallschutz.*, **17**, 98-112.
- [28] DUNKER R. — *Z. Elektrochem.*, **48**, 681.
- [29] VAGRAMIAN A. T. — *Zh. Fiz. Khim. S.S.S.R.*, 1948, **22**, 217-20.
- [30] MIROCHNICHENKO O. et AFANASIEV A. — *J. Chim. Ukraine*, 1957, **23**, 174.
- [31] VAGAMIAN A. T. et SOLOVIEVA Z. A. — Le dépôt électrolytique des métaux, Dunod, Paris, 1958, 5.
- [32] FERGUSON A. L. et CHEN G. M. — *J. Phys. Chem.*, **38**, 1117-25.
- [33] HICKLING A. — *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 364-9.
- [34] GERISHER H. — *Z. Physik. Chem.*, 1953, **202**, 292.
- [35] GERISHER H. — *Z. Physik. Chem.*, 1953, **202**, 302.
- [36] STROMBERG A. G. et IVANTSOVA M. K. — *Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R.*, 1955, **100**, 303.
- [37] RANDLES J. E. B. et SOMERTON K. W. — *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 951.
- [38] BUDOV G. M. et LOSSEV V. V. — *Dokl. Akad. Nauk.*, 1958, **122**, 90.
- [39] MILLER N. B. et PLESKOV V. A. — *Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R.*, 1950, **74**, 323.
- [40] BALKANSKI M. — *Z. Electrochem.*, 1957, **61**, 141.
- [41] AKMETOV N. S. et VOZDVIZHENSKIĬ G. S. — *Zhur. Priklad. Khim.*, 1956, **29**, 1196-202.
- [42] ROITER, JUZA et POLUYAN. — *Acta Physicochim.*, 1939, **10**, 389.
- [43] ROITER, JUZA et POLUYAN. — *Acta Physicochim.*, 1939, **10**, 845.
- [44] ESSIN et BEKLEMYsheva. — *J. Phys. Chem., Moscou*, 1937, **10**, 145.
- [45] PAVLOV P. N. — *Zap. Novoross. Obs. Iestvoisp.*, 1904, **25**, 2, 83; 1904, **26**, 1.
- [46] IWASE K. et MIYASAKI K. — *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1928, **17**, 163-7.
- [47] MEARS R. B. et BROWN R. H. — *Ind. Eng. Chem.*, 1941, **33**, 1001.
- [48] GORBUNOVA K. M. — 2^e Conférence Corrosion Métaux, 1943, **2**, 142.
- [49] DAMIANO V. V. et HERMAN M. — *J. Franklin Inst.*, 1959, **267**, 303-15.
- [50] VOZDVIZHENSKIĬ G. S. — *Trav. K. Kh. T. I.*, 1949, **14**, 26.
- [51] VOZVIZHENSKIĬ G. S. — *Trav. 2^e Conférence U.R.S.S. d'Electrochimie théorique et appliquée*, Kiev, 1949, p. 80.
- [52] VOZDVIZHENSKIĬ G. S. — *Trav. Réunion Electrochimie M.*, 1953, p. 410.
- [53] VOZDVIZHENSKIĬ et DIMITRIEV V. A. — *Dokl. Akad. Nauk., U.R.S.S.*, 1949, **66**, 227.
- [54] AKMETOV N. S. — Thèse, Kazan, 1952.
- [55] WOLTON C. J. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1944, **85**, 239.
- [56] ENDO K. H. et KANASAWA Sh. — *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1931, **20**, 124-39.
- [57] GETMAN. — *J. Phys. Chem.*, 1930, **34**, 1454.
- [58] PIONTELLI R., POLI G. et PAGANINI L. — *Nuovo Cimento*, sér. 10, 1957, **5**, 1018.
- [59] LEIDHEISER H. et GATHWEY A. T. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1947, **91**, 12.
- [60] PIONTELLI R. et POLI G. — *Z. Elektrochem. Ber. Bunsen. Gessellsch. Phys. Chem. Dtsch.*, 1958, **62**, 320-5.
- [61] PIONTELLI R., POLI G. et RIVOLTA B. — *Rend. Sci. Fis. Mat. e Nat.*, série VIII, 1959, **26**, 431-4.
- [62] POLI G., RIVOLTA B. et LA VECCHIA A. — *Rend. Sci. Fis. Mat. e Nat.*, série VIII, 1960, **28**, 220-2.
- [63] STRAUMANIS M. — *Z. Phys. Chem.*, 1930, **A 147**, 161.
- [64] STRAUMANIS M. — *Nature*, 1929, **124**, 3115.
- [65] KREUCHEN K. H. — *Z. Phys. Chem.*, 1931, **A 155**, 3 et 161.
- [66] MIKHALIEV P. F. — *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S.*, Série chim., 1937, 789-94.
- [67] AKIMOV G. V. — *Izv. Akad. Nauk.*, Section des Sciences chimiques, 1951, **5**, 469.
- [68] AKIMOV G. V. — *Trav. Réunion Electrochimie M.*, 1953, p. 120.
- [69] LORENZ W. — *Z. Naturforschung*, 1950, **5a**, 283.
- [70] CAVALLERO L. et BOLOGNESI G. P. — *Rev. Métall.*, 1955, **52**, 706-10.
- [71] FAIZULLIN F. F., YULDASHEV L. K. et MUZUROVA N. M. — *Uchenye Zapiski Kazan Univ.*, 1955, **115**, 139-50.
- [72] BARRET C. S. — *Structure des métaux*, Dunod, 1957, p. 34.
- [73] MAC AFEE J. — The Polishing and Etching of Metals, Aust. Inst. Met., Symposium on « Recent Advances in Physical Metallurgy, Part I, Metallography », 1944.
- [74] SOSNOVSKY. — The Physics and Chemistry of Solid, 1959, **10**, 305.
- [75] SCHLIER et FARNSWORTH. — *Semiconductor surface Physics*, Univ. Pennsylvania Press, p. 4.
- [76] DELAHAY P. et TRACHTENBERG I. — *J. Am. Soc.*, 1958, **80**, 2094-100.
- [77] QUINTIN M., SUE P. et BIZOUARD M. — *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 1723.
- [78] MELLOR J. W. — *Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, **4**, 1038.
- [79] EPHRAIM F. — *Química inorgica*, 1940, p. 862.
- [79] BATICLE A. M. — Thèse, Paris, 1959.

- [80] HAMELIN A. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 1851.
- [81] BOCKRISS J. O'M. — *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1954, 197.
- [82] BONNEMAY M. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 187.
- [83] LORENZ W. — *Z. Phys. Chem.*, 1959, **19**, 377.
- [84] MEHL W. et BOCKRISS J. O'M. — *Canad. J. Chem.*, 1959, **37**, 190-204.
- [85] GOMER R. et SMITH C. S. — *Structure and Properties of Solid Surfaces*, The University of Chicago Press, 1953.
- [86] EWALD P. P. — *Structure and Properties of Solid Surfaces*, The University of Chicago Press, 1953, p. 3.
- [87] HANDLER P. — *Semiconductor Surface Physics*, University Pennsylvania Press, 1956, p. 23.
- [88] SHALER A. J. — *Structure and Properties of Solid Surfaces*, The University of Chicago Press, 1953, p. 120.
- [89] DRECHSLER M. — *Z. Elektrochem.*, 1957, **61**, 48.
- [90] BARRET C. S. — *Structure des métaux*, 1957, p. 503.
- [91] SCHMID E. et BOAS W. — *Kristallplastizität*, Springer, Berlin, 1935.
- [92] BOAS W. et MACKENZIE J. T. — *Progress in Metal Physics*, II, Interscience Publishers, New-York, 1950.
- [93] EHLERS H. et RAETHER H. — *Naturwiss*, 1952, **39**, 487-488.
- [94] DILLON J. H. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 408.
- [95] NITZSCHE A. — *Annalen der Phys.*, 1932, **5**, 463.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« Le Persel »

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 décembre 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 154 — 1962

